

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

Etude des propriétés structurales et électroniques de matériaux métalliques et semi-conducteurs par microscopie et spectroscopie à effet tunnel

Study of the structural and electronic properties of metallic and semi-conductor materials by Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy

Sartenaer, Yannick

Award date:
2002

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le professeur *Paul Thiry*, directeur du Laboratoire d'Analyse par Spectroscopie Moléculaire de Surface, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir supervisé ce mémoire. Il a su me guider tout au long de ce travail par son esprit critique et ses conseils avisés aussi bien sur un plan scientifique que sur un plan plus pratique.

Je tiens également à remercier Madame *Priscilla Simonis* pour le temps et l'énergie qu'elle m'a consacrés. Je retiendrai tout particulièrement les longues discussions passées à débattre des mille et un aspects de la microscopie à effet tunnel durant lesquelles j'ai plus appris que dans les livres. Merci aussi aux autres membres du laboratoire, plus spécialement *Cédric* et *Andy*, pour leurs conseils et leur bonne humeur.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma famille, particulièrement mes parents, et mes proches en général pour le soutien et les encouragements (explicites et implicites) qu'ils m'ont apportés tout au long de ces années d'études. Ils ont fait de moi ce que je suis et je les en remercie. Plus particulièrement, j'adresse ma gratitude à *Marjorie* qui, plus que tout autre, a cru en moi et m'a apporté son soutien sur tous les plans.

Je tiens à remercier tous mes amis ainsi que mes compagnons de classe. Ils m'ont appris que les études n'étaient pas faites que de cours et d'examens. Mercis plus particuliers à *Arnaud*, *Christophe*, *Damien*, *Jean-Sébastien*, *Jérémy* et *Nicolas* qui m'ont accompagné durant ces dernières années.

Merci aussi aux chasseurs de fautes d'orthographe (*Marjorie*, *Maman* et *Damien*) qui ont mis leurs talents au service de mon français.

Pour terminer, je voudrais adresser ma reconnaissance à Monsieur *Joarlette* et Monsieur *Hugé* qui, dès l'enseignement secondaire, ont su m'insuffler le goût des mathématiques et des sciences physiques.

Merci à tous.

Yannick Sartenæer

Table des matières

Table des matières.....	0
Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Microscopie à effet tunnel.....	4
1.1 Introduction	4
1.2 Principes de fonctionnement	4
1.2.1 Courant tunnel.....	4
1.2.2 Théorie de Bardeen	6
1.2.3 Interprétation de Tersoff et Hamann	7
1.3 Modes de fonctionnement	8
1.3.1 Mode à courant constant.....	8
1.3.2 Mode à hauteur constante	9
1.4 Dispositif expérimental	10
1.4.1 Scanner piézoélectrique.....	10
1.4.2 Pointes STM	12
1.4.3 Unité de contrôle.....	13
1.4.4 Système d'isolation	13
1.5 Traitements des données	14
1.5.1 Filtre passe-bas.....	14
1.5.2 Filtre médian	15
1.5.3 Mise à niveau (flatten).....	16
1.6 Artefacts	16
1.6.1 Pointes multiples	17
1.6.2 Variation de la structure de la pointe	18
Chapitre 2 : Spectroscopie à effet tunnel	19
2.1 Introduction	19
2.2 Principe de fonctionnement.....	19
2.3 Traitement des données.....	21
Chapitre 3 : Le graphite (HOPG).....	23
3.1 Description du HOPG	23
3.2 Préparation du dispositif et obtention de la résolution atomique	24
3.3 Résultats expérimentaux et interprétation.....	25
3.4 Spectroscopie.....	32
3.4.1 Densité d'états du graphite	32
3.4.2 Résultats expérimentaux et interprétation	34
Chapitre 4 : L'Au(111)	38
4.1 Description de l'Au (111)	38

4.2	Résultats expérimentaux et interprétation	39
4.3	Spectroscopie.....	42
4.3.1	Densité d'états de l'or	42
4.3.2	Résultats expérimentaux et interprétation	43
Chapitre 5 :	Les nanotubes de carbone.....	46
5.1	Description des nanotubes de carbone	46
5.2	Résultats expérimentaux et interprétation.....	49
5.3	Spectroscopie.....	52
5.3.1	Densité d'états des nanotubes de carbone	52
5.3.2	Résultats expérimentaux et interprétation	53
Conclusion générale	56	
Annexe : Photographies du dispositif expérimental.....	57	
Table des figures.....	60	
Références.....	62	

Introduction générale

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy : STM) a pris une importance de plus en plus grande en sciences des matériaux ces dernières années. Cet essor considérable est notamment dû à la capacité de cette technique à imager la topographie depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique mais surtout à sa capacité de mesurer à l'échelle nanoscopique les propriétés électroniques des matériaux. Ainsi, la spectroscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Spectroscopy : STS) permet de mesurer localement la structure électronique de surface. Le principal atout de la STS est de rendre possible les mesures de propriétés électroniques sur des nanomatériaux, là où les autres techniques de spectroscopie électronique sont inefficaces faute d'une résolution spatiale suffisante.

Dans ce mémoire, nous avons utilisé ces deux techniques à l'air et à température ambiante pour caractériser de manière complète différents matériaux métalliques, semi-métalliques et semi-conducteurs: d'une part la STM - afin de collecter des informations sur la structure et les propriétés géométriques des échantillons analysés-, d'autre part la STS pour cerner leurs propriétés électroniques. Toutes ces informations sont ensuite confrontées à la théorie existante. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la théorie relative à la microscopie à effet tunnel. Dans celui-ci, nous trouvons tout d'abord les considérations théoriques nécessaires à l'interprétation correcte des images STM. Ensuite, le dispositif expérimental que nous avons utilisé est exposé en détails. Le chapitre suivant explique la théorie relative à la spectroscopie. Dans ces deux chapitres, une section est consacrée au traitement effectué sur les données expérimentales afin de mieux cerner l'impact de celui-ci.

Les matériaux étudiés sont le graphite (semi-métal), l'or (métal) et les nanotubes (métal/semi-conducteur). Les deux premiers sont des matériaux ayant une grande importance en STM à l'air. En effet, ils sont beaucoup utilisés comme substrats car ils présentent une faible réactivité à ce milieu. Les nanotubes, quant à eux, permettent des investigations intéressantes aussi bien en STM qu' en STS puisque leurs propriétés électroniques sont directement liées à leurs propriétés structurales. L'approche expérimentale, qui a été la même dans les trois cas, a été dans un premier temps d'obtenir des images topographiques du matériau considéré, si possible en obtenant la résolution atomique, puis d'effectuer une série de mesures spectroscopiques. Les trois chapitres suivants traitent successivement des différents matériaux étudiés dans ce mémoire. Chacun d'entre eux est divisé en trois sections. La première expose un bref descriptif du matériau considéré. Les deux suivantes traitent respectivement des résultats expérimentaux obtenus par microscopie et par spectroscopie.

Chapitre 1 : Microscopie à effet tunnel

[1]

1.1 Introduction

Découvert en 1982 par Binnig et Rohrer [2], le microscope à effet tunnel à balayage (STM), pour lequel ils furent récompensés cinq ans plus tard par le prix Nobel de Physique, n'a cessé de s'améliorer ces dix dernières années. Aujourd'hui, il se positionne comme un outil indispensable d'analyse des surfaces à l'échelle atomique. Il fait partie de la famille des microscopies dite « à sonde locale ». Cette appellation signifie que les dimensions de la sonde (la pointe) et sa distance par rapport à l'échantillon sont très petites devant celle de l'objet à imager. C'est la raison pour laquelle il faut balayer (scanning) l'échantillon pour reconstruire l'image de l'ensemble de l'objet ligne par ligne. Le principe de base de cette technologie est d'approcher suffisamment la pointe de l'échantillon afin de collecter un courant (courant tunnel). Le STM sonde alors la densité des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Celle-ci est alors "cartographiée", avec une résolution sans précédent qui résulte de la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon. De plus, cette particularité permet de contourner le fameux critère de Rayleigh et donc d'obtenir une résolution inférieure à la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

1.2 Principes de fonctionnement

1.2.1 Courant tunnel

En mécanique classique, lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel, il ne peut la traverser que s'il possède une énergie E supérieure à cette barrière. Dans le cadre de la mécanique quantique, la fonction d'onde ψ associée à l'électron n'est pas nulle dans et au-delà de la barrière ; c'est-à-dire qu'un électron de même énergie face à la même barrière de potentiel a une probabilité non nulle de se retrouver de l'autre côté de cette barrière si la largeur de cette dernière n'est pas trop importante (Figure 1). Ce phénomène est appelé effet tunnel [3]. De plus, si nous regardons de plus près les équations régissant cet effet, nous pouvons observer que cette probabilité de traverser la barrière de potentiel est une fonction exponentielle de la largeur de cette barrière et d'un facteur dépendant de la différence entre l'énergie de la particule et le sommet de la barrière.

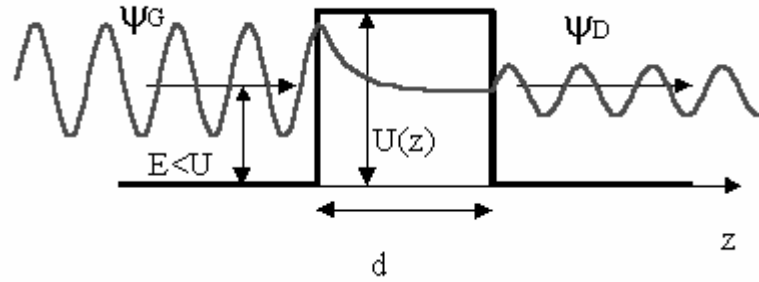


Figure 1 : Effet tunnel dans une barrière de potentiel unidimensionnelle

L'effet tunnel est le principe physique de base sur lequel fonctionne le STM. Pour obtenir une image d'un échantillon conducteur, nous approchons une pointe (également conductrice) suffisamment près (de l'ordre du nm). La couche d'air (ou de vide) isolante séparant ces deux conducteurs représente pour les électrons une barrière de potentiel. Si cette couche est suffisamment mince, l'effet tunnel nous permet de dire qu'il existe une probabilité pour que des électrons passent d'un métal à l'autre. En microscopie à effet tunnel, nous utilisons cette constatation et nous approchons suffisamment la pointe de l'échantillon pour qu'un courant d'électrons mesurable passe d'un métal à l'autre. Cependant, autant d'électrons passent dans un sens que dans l'autre ce qui, globalement, donne un courant nul. En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, nous faisons apparaître un courant net d'électrons dans un sens ou dans l'autre (Figure 2). Ce courant, appelé courant tunnel, dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon.

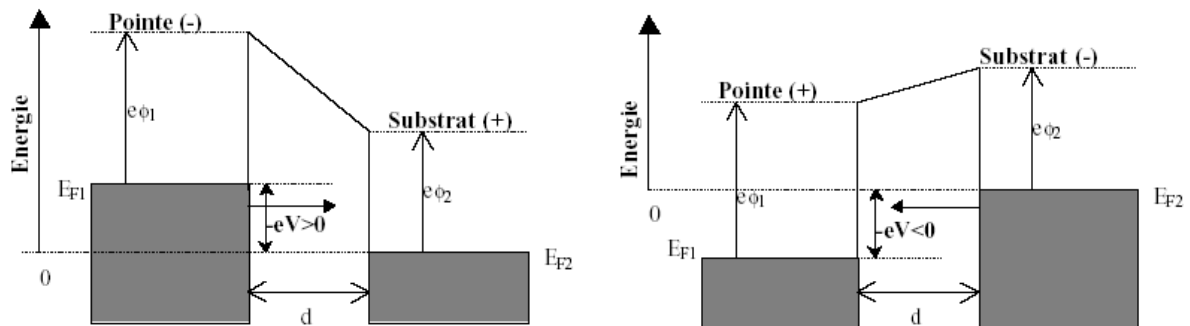


Figure 2 : Représentation de la barrière de potentiel dans le cas où la pointe est polarisée négativement (à gauche) et positivement (à droite) [4]

C'est cette dépendance exponentielle qui permet au STM de contourner le critère de Rayleigh et d'obtenir, dans le meilleur des cas, une résolution atomique. En effet, il est aisé de comprendre l'excellente résolution verticale du microscope puisque le courant est très sensible aux variations du relief. Pour ce qui est de la bonne résolution latérale, elle découle également de cette sensibilité verticale car, dans ces conditions, seul l'atome à l'extrémité de la pointe contribue au courant tunnel. La contribution au courant tunnel des atomes situés légèrement en retrait est négligeable.

Dans un premier temps, nous pouvons modéliser le courant tunnel en nous inspirant du problème de l'effet tunnel à une dimension. Dans ce contexte, le courant tunnel (à basse température et basse tension) s'exprime :

$$I \propto e^{-2kd} \quad (1.1)$$

avec I le courant tunnel, d la distance séparant la pointe de l'échantillon et k l'inverse de la portée de l'onde évanescence pour les fonctions d'onde dans la barrière. Si nous considérons que l'effet tunnel se produit dans le vide, k est proportionnel au travail d'extraction f (le travail d'extraction d'une surface métallique est défini comme l'énergie minimum nécessaire à l'extraction d'un électron du cristal dans le vide) selon la relation :

$$k = \frac{\sqrt{2mf}}{\hbar} \quad (1.2)$$

avec m la masse de l'électron et \hbar la constante de Planck.

1.2.2 Théorie de Bardeen

L'approche de Bardeen [5] est fondée sur une hypothèse : la surface à analyser est périodique. Dans ces conditions, nous pouvons définir un potentiel U total lorsque la pointe se rapproche de l'échantillon avec une tension finie V . Le potentiel U dans la région de la barrière diffère des potentiels de la pointe et de l'échantillon lorsque ces derniers constituent deux systèmes isolés. Nous pouvons également poser deux sous-systèmes ayant des potentiels de surface U_s et U_T . Ces deux potentiels sont définis de telle manière qu'ils satisfassent aux conditions suivantes :

- Que leur somme soit égale au potentiel du système combiné, $U_s + U_T = U$;
- Que le produit de ces deux potentiels vaille zéro dans l'espace tout entier, $U_s U_T = 0$. Autrement dit, qu'il n'y ait pas de recouvrement entre la pointe et l'échantillon.

Ensuite, il s'agit de déterminer une fonction d'onde à partir de l'état initial de la pointe. En partant des équations de Schrödinger pour celle-ci et supposant que l'état final est inoccupé en $t = 0$, nous obtenons :

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} c_n e^{-iE_n t/\hbar} = U_T y_m e^{-iE_m t/\hbar} + \sum_n c_n(t) E_n U_s c_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (1.3)$$

Afin de réaliser une projection sur un état c_l , nous multiplions par $\langle c_l |$ et comme $\langle c_l | c_n \rangle = \delta_{ln}$ (orthogonalité de c), l'équation (1.3) devient :

$$i\hbar \frac{dc_l(t)}{dt} = \langle c_l | U_T | y_m \rangle e^{i(E_l - E_m)t/\hbar} + \sum_n c_n(t) E_n \langle c_l | U_s | c_n \rangle e^{i(E_l - E_n)t/\hbar} \quad (1.4)$$

Pour résoudre cette équation nous allons procéder par itération en considérant la théorie des perturbations au premier ordre. Nous obtenons alors la vitesse de remplissage des états « I » :

$$p_I = \frac{|c_I(t)|^2}{t} = \frac{2p}{h} \left| \langle c_I | U_T | y_m \rangle \right|^2 d(E_I - E_m) \quad (1.5)$$

Nous venons de montrer que la vitesse de remplissage des états I , c'est-à-dire la probabilité de transition $|c_I(t)|^2$ est proportionnelle aux éléments de matrice $\left| \langle c_I | U_T | y_m \rangle \right|^2$ dont il nous reste à donner une forme explicite. Ceux-ci sont déterminés par l'intégrale de surface de Bardeen, évaluée à partir des fonctions d'ondes de la pointe et de l'échantillon sur la surface de séparation. Cependant, étant donné que U_T est nul partout sauf dans la pointe, les éléments de matrice ne seront évalués que dans le volume de la pointe. Ils se calculent en tenant compte, d'une part qu'il s'agit d'un processus élastique et qu'il n'y a donc pas de gain ni de perte d'énergie et, d'autre part du second théorème de Green. Les éléments de matrice deviennent donc :

$$\langle c_I | U_T | y_m \rangle = - \frac{h^2}{2m} \oint_{\partial} \left(\frac{\partial}{\partial n} \psi_I^*(\vec{r}) \nabla y_m(\vec{r}) - y_m(\vec{r}) \nabla \psi_I^*(\vec{r}) \right) \cdot d\vec{S} \quad (1.6)$$

où $\langle c_I |$ correspond à un état « pointe » inoccupé et $|y_m \rangle$ à un état « échantillon » occupé.

1.2.3 Interprétation de Tersoff et Hamann

Le calcul des éléments de matrice de Bardeen est possible quand les fonctions d'ondes des deux électrodes sont connues. C'est à Tersoff et Hamann que nous devons la résolution de ce problème [6, 7]. Partant de l'hypothèse que la pointe est représentée par un modèle simple, à savoir une sphère, leur simplification réside dans le fait que la fonction d'onde de la pointe est réduite à une onde-s, ce qui permet une re-formulation des éléments de matrice :

$$\langle c_I | U_T | y_m \rangle = - \frac{4p\sqrt{2k}h^2}{2m} y_m(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Nous pouvons maintenant réécrire la probabilité de transmission d'un électron donnée par la formule de Bardeen (équation (1.5)) en y introduisant les expressions des éléments de matrice données ci-dessus :

$$p_I = \frac{|c_I(t)|^2}{t} = \frac{2p}{h} \frac{4p\sqrt{2k}h^2}{2m} \left| y_m(\vec{r}_0) \right|^2 d(E_I - E_m) \quad (1.8)$$

Rappelons-nous alors de la définition de la densité d'états locale au point \vec{r} au niveau d'énergie E :

$$r(r, E) = \sum_m \left| y_m(\vec{r}) \right|^2 d(E - E_m) \quad (1.9)$$

Pour finir, intéressons-nous au courant tunnel. Celui-ci est proportionnel à la densité de charge de surface, construite par les électrons qui ont l'énergie de tunneling. Il peut alors s'écrire :

$$I \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho(r_0, E) dE \quad (1.10)$$

Et donc, si nous considérons le développement de Taylor pour une faible tension de polarisation, nous avons :

$$I(V) = I(0) + \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} V \propto \rho(r_0, E_F) \text{ car } I(0) = 0 \quad (1.11)$$

Le courant est donc proportionnel à la densité d'états locale.

Ceci nous montre clairement que les images STM sont en fait une cartographie des densités d'états électroniques locales près du niveau de Fermi et, en aucune manière une image directe. Il est nécessaire de conserver cela à l'esprit lorsque nous interprétons des images de ce type. Nous pouvons également voir que les propriétés de la pointe peuvent être écartées du problème et que l'image ne tient compte que des propriétés de l'échantillon.

1.3 Modes de fonctionnement

Comme nous l'avons vu précédemment, une image STM se forme suite à un balayage ligne par ligne de la pointe au-dessus de l'échantillon. Il existe deux principales méthodes pour ce qui est de l'acquisition proprement dite des données. Il s'agit du mode à courant constant et du mode à hauteur constante. Bien comprendre ces deux modes de fonctionnement nous permettra de mieux interpréter nos images.

1.3.1 Mode à courant constant

Le mode à courant constant est actuellement le plus utilisé, il fut aussi historiquement le premier à avoir été mis en application [8]. Dans ce mode, l'utilisateur fixe à l'ordinateur une valeur de référence pour le courant tunnel. Pendant le balayage, le microscope utilise une boucle de contre-réaction c'est-à-dire que, à chaque point de mesure, si le courant mesuré est différent de la valeur de référence, l'ordinateur ajuste le potentiel envoyé au scanner piézoélectrique afin de rétablir la valeur du courant de référence. Comme nous l'avons vu, le courant tunnel dépend de la distance pointe-échantillon. Dans ces conditions, maintenir un courant tunnel constant équivaut à garder cette distance constante. La pointe suivra donc, plus ou moins fidèlement, la topographie de la surface analysée et l'image obtenue sera, en fait, une retranscription des mouvements du scanner selon l'axe z (Figure 3). Ce mode de fonctionnement convient parfaitement aux surfaces accidentées puisque la position de la pointe est constamment corrigée. Cependant, son inconvénient majeur est un balayage plus lent puisqu'il nécessite à tout moment l'intervention de la boucle de contre-réaction.

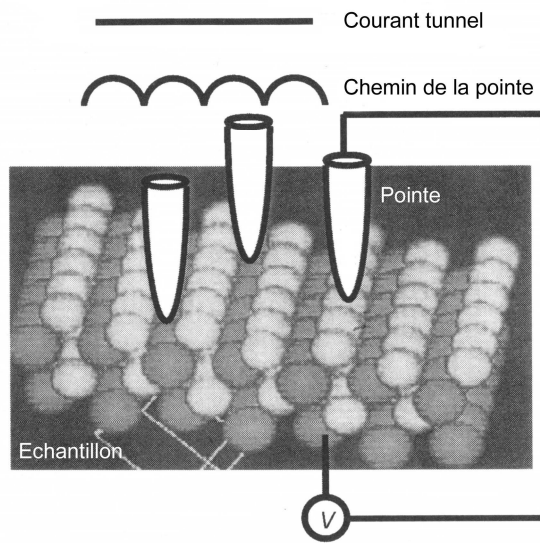


Figure 3 : Mode à courant constant [9]

1.3.2 Mode à hauteur constante

Dans ce mode, c'est la hauteur qui reste constante et les mesures portent sur les variations du courant tunnel en fonction de la topographie (Figure 4). Ce sont les valeurs du courant tunnel à chaque point de mesure qui serviront à former l'image. La boucle de contre-réaction n'est pas utilisée, ce qui permet un balayage plus rapide et donc une diminution de l'influence de la dérive thermique. Cependant, la pointe reste dans un plan horizontal par rapport à l'échantillon. Dans ces conditions, si la surface est accidentée, il peut y avoir un accrochage entre celle-ci et la pointe ce qui conduit souvent à une détérioration de cette dernière. L'utilisation de ce mode est donc réservée à des surfaces très plates où les aspérités ne dépassent pas quelques nanomètres.

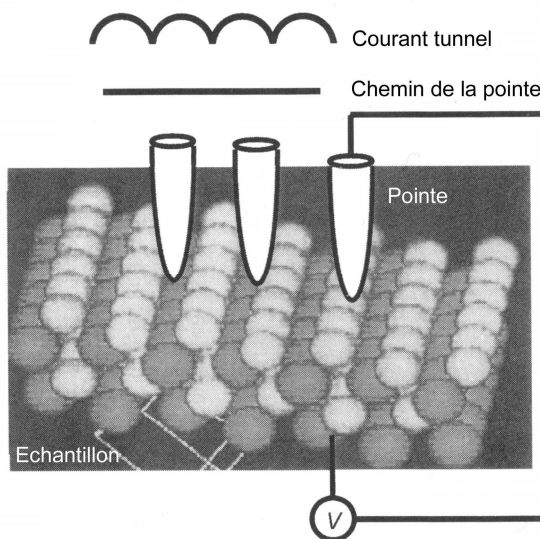


Figure 4 : Mode à hauteur constante [9]

1.4 Dispositif expérimental

Un microscope à effet tunnel est constitué de trois parties principales : un scanner piézoélectrique qui permet d'effectuer le balayage nécessaire à l'imagerie ainsi que d'approcher de la sonde, une pointe conductrice et une unité de contrôle couplée à un ordinateur qui assure l'acquisition des données et la boucle de contre-réaction (Figure 5). De plus, le microscope est équipé d'un système d'isolation qui amortit les vibrations parasites pouvant bouleverser les mesures. Le microscope que nous avons utilisé est un *Nanoscope IIIa* multimode SPM fabriqué par Digital Instruments, STM à l'air et à température ambiante¹.

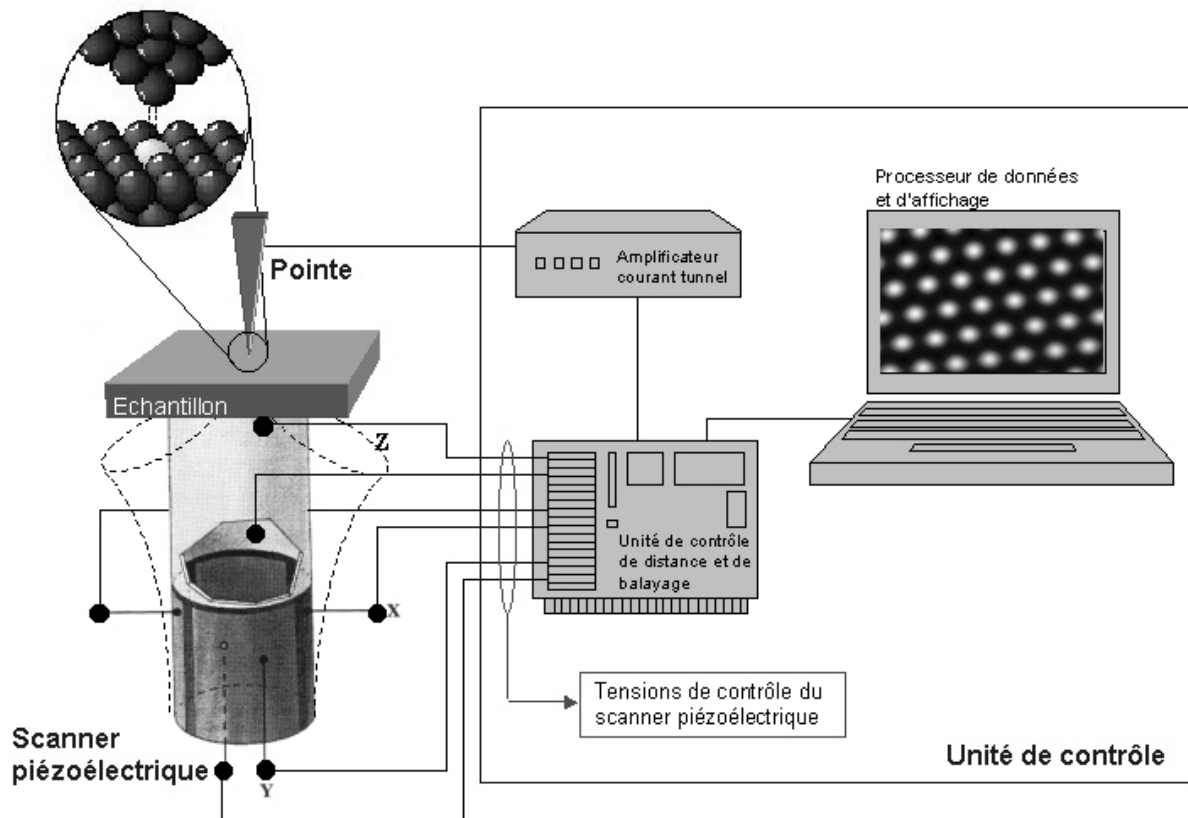


Figure 5 : Schéma simplifié du microscope et de ses principaux composants

1.4.1 Scanner piézoélectrique

Le scanner est composé de céramiques piézoélectriques qui permettent des déplacements selon les axes X, Y et Z. Les directions X et Y permettent de réaliser le balayage nécessaire à l'imagerie STM. La direction Z, quant à elle, rend possible l'approche de la pointe et fournit en chaque point du balayage les données permettant de reconstituer l'image (en mode courant constant uniquement). Ces déplacements sont réalisés avec une

¹ Des photos de ce dispositif sont présentées en annexe de ce mémoire.

extrême précision en utilisant l'effet piézoélectrique inverse. En effet, ces céramiques ont la propriété de produire une différence de potentiel lorsqu'elles sont soumises à des contraintes mécaniques. Par effet inverse, nous pouvons, en leur appliquant des différences de potentiel bien choisies, les déformer, leur induisant ainsi des déplacements extrêmement contrôlés. La polarité de la tension nous donne soit une elongation soit une contraction selon le mouvement à effectuer.

Dans notre cas, la pointe reste fixe et c'est un scanner en tube qui permet le déplacement de l'échantillon. Un tube piézoélectrique est un cylindre creux en PZT (Piézoélectrique Titane-Zirconium-plomb), métallisé sur ses deux faces (interne et externe). Les céramiques en PZT ne possèdent pas, à l'état naturel, de propriétés piézoélectriques car elles sont isotropes mais nous pouvons les rendre anisotropes par un processus de « poling ». Elles présentent l'avantage d'être moins coûteuses et plus faciles à mettre en œuvre que les cristaux piézoélectriques naturels comme le quartz. Sur le tube, une partie voit ses faces intérieure et extérieure du cylindre reliées à la tension commandant la direction Z tandis que l'autre partie est divisée en quatre quadrants conducteurs dédiés aux directions X et Y (Figure 6). L'échantillon est ensuite fixé sur une des bases de ce cylindre. Les déplacements se produisent alors par l'application de tensions aux zones conductrices adéquates. Sous l'effet de déformations, le tube se tord selon la théorie élastique de la flexion d'une poutre cylindrique [10]. Les avantages de ce type de dispositif en tube résident dans sa modeste taille et dans sa meilleure résistance aux vibrations parasites.

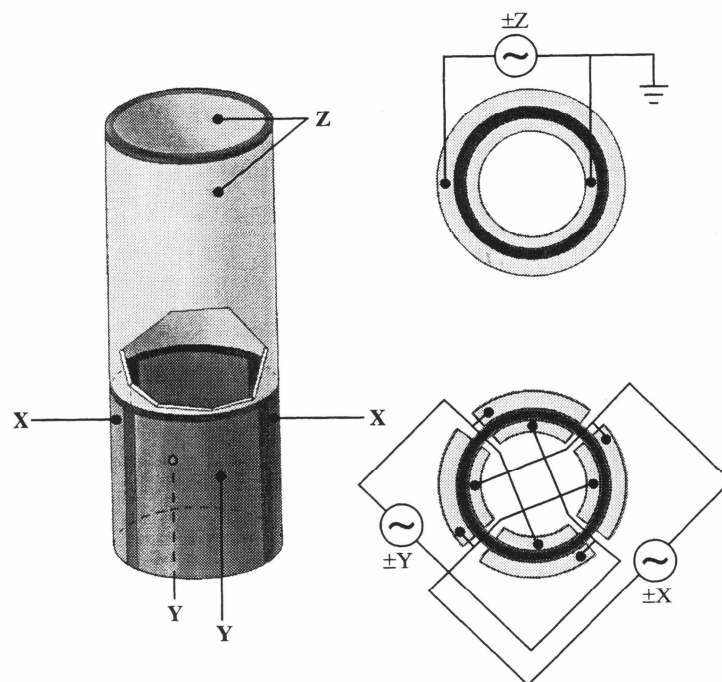


Figure 6 : Scanner piézoélectrique en tube [11]

Il est à noter que les déplacements réalisés par le scanner que nous avons utilisé sont confinés à de très petites distances (de l'ordre de 10 μm) et que la pré-approche de la pointe est réalisée à l'œil à l'aide d'un moteur plus classique et d'une lunette optique.

1.4.2 Pointes STM

La forme de la pointe et la qualité de celle-ci constituent un facteur crucial et difficilement contrôlable dans le temps pour obtenir des images STM de qualité satisfaisante. Une bonne pointe doit être effilée et conductrice. La pointe idéale se terminant par un seul atome.

La plupart des pointes utilisées en STM sont constituées de tungstène ou de platine iridié (Pt/Ir) car le platine seul est un matériau mou. Les premières sont exclusivement utilisées sous ultra-haut vide car elles s'oxydent à l'air tandis que les secondes peuvent aussi bien s'utiliser à l'air que sous vide. Il existe deux méthodes de fabrication des pointes. La première consiste simplement à couper mécaniquement un fil millimétrique sous tension. La seconde consiste en une érosion chimique d'un fil du métal adéquat (Figure 7). Dans les deux cas, les pointes sont loin d'être idéales et, la plupart du temps, non reproductibles.

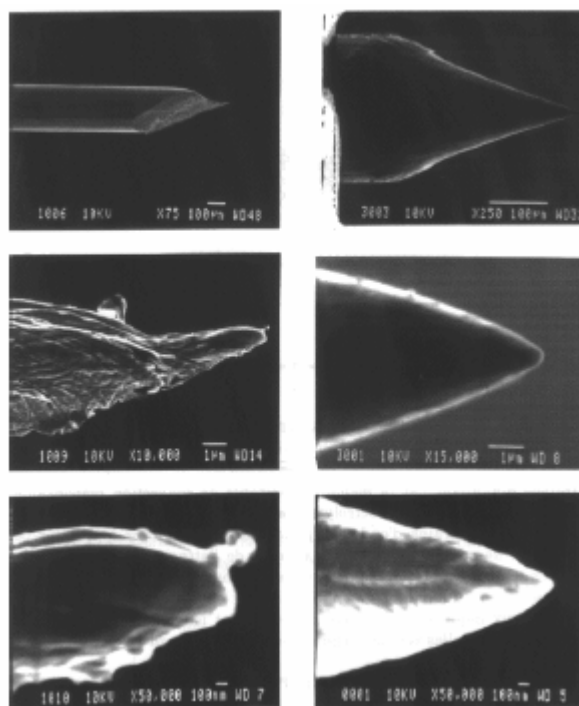


Figure 7 : Pointes STM à différents grossissements : fil de Pt/Ir coupé mécaniquement (à gauche) et fil de W affiné électrochimiquement (à droite) [12]

Il est très important que la pointe soit la plus effilée possible. En effet, lors de l'acquisition d'une image, chacun des points de celle-ci est obtenu par une convolution spatiale entre la forme de la pointe et le relief de l'échantillon, appelée convolution géométrique. Plus la pointe est effilée par rapport au relief, plus l'image tendra vers la réalité.

1.4.3 Unité de contrôle

L'unité de contrôle comprend toute l'électronique et l'ordinateur associés au microscope. Dans un premier temps, il est nécessaire d'amplifier le courant recueilli par la pointe étant donné la petitesse de ce dernier (de l'ordre du pA). Dans ce but, on dispose de plusieurs étages d'amplification souvent constitués d'amplificateurs opérationnels et, de préférence, directement associés à la pointe pour éviter les atténuations ou déformations dues au transfert par câbles. Un tel dispositif permet non seulement d'amplifier le courant tunnel mais aussi de le transformer en tension par l'intermédiaire d'un convertisseur courant-tension. A la fin de la chaîne d'amplification, nous avons recours à un amplificateur opérationnel logarithmique qui nous permet de retomber sur des échelles linéaires au vu de la dépendance exponentielle entre le courant et la distance pointe-échantillon.

Dans un second temps, ce signal est confié au microprocesseur de la centrale d'acquisition qui va s'efforcer de faire parcourir à la pointe le « chemin courant tunnel constant » en utilisant la boucle de contre-réaction. Tout d'abord, l'ordinateur va également convertir en tension le courant tunnel de référence fixé par l'expérimentateur afin d'y comparer la valeur tirée de la pointe. Cette différence correspond au signal erreur. Ce signal erreur va ensuite entrer dans un circuit de régulation qui comprend à la fois une partie proportionnelle, le signal erreur lui-même, et une partie intégrale : l'intégration de ce signal erreur depuis $t = 0$ jusqu'au temps t actuel. Ces deux composantes sont alors modulées indépendamment par un gain proportionnel et un gain intégral tous deux fixés à l'appréciation de l'expérimentateur. Cette réponse au signal erreur est ensuite transmise au scanner piézoélectrique afin de modifier la distance pointe-échantillon et de respecter ainsi la distance liée au courant de référence. Tout ce processus se doit d'être rapide et précis car il s'effectue en même temps que le balayage, également coordonné par l'ordinateur.

Dans un troisième temps, l'ordinateur se charge de l'acquisition de données proprement dites en mesurant, à chaque point du balayage, la tension de l'axe Z du scanner. Ceci lui donnant une idée de la position de la pointe, il peut, en temps réel, reconstituer l'image à l'écran et éventuellement la sauvegarder à la demande de l'utilisateur. Bien entendu, toutes ces fonctionnalités, et d'autres encore, sont présentées à l'utilisateur par l'intermédiaire d'une interface logicielle « Nanoscope » qui est fournie avec le microscope par le concepteur.

1.4.4 Système d'isolation

En connaissant le pouvoir de résolution d'un STM ainsi que la petitesse des courants qui entrent en jeu, il est aisément compréhensible que la moindre vibration ou onde électromagnétique parasite puisse avoir des conséquences désastreuses pour l'acquisition d'images. Il nous est donc nécessaire d'isoler au mieux le microscope de toutes ces agressions. Dans un premier temps, le dispositif est placé de préférence dans les caves du bâtiment afin de diminuer l'amplitude des vibrations naturelles de ce dernier. Ensuite, le microscope est lui-même placé sur une table isolante en marbre montée sur ressorts et il est

recouvert, lorsqu'il est en fonctionnement, d'une gaine en mousse destinée à absorber les vibrations sonores.

Pour ce qui est de l'isolation contre les ondes électromagnétiques, nous avons recours à une cage de Faraday qui prend la forme d'une cloche métallique recouvrant le microscope et reliée à la terre.

1.5 Traitements des données

[13]

Une fois les images acquises, il est parfois nécessaire de les traiter pour en améliorer le rendu visuel en éliminant, par exemple, le bruit. Cependant, il convient de garder à l'esprit une règle d'or lorsque l'on a recours à des filtres de traitement d'images : le filtre ne doit jamais faire apparaître un élément qui n'était pas déjà visible sur l'image brute. Il doit simplement souligner et rendre mieux appréciable des éléments apparaissant déjà.

Les filtres utilisés lors de ce mémoire sont exclusivement des filtres numériques mis en œuvre par un logiciel de traitement d'images. Le logiciel associé au microscope permet d'en appliquer la plupart mais nous avons principalement utilisé le logiciel *SPIP* (Scanning Probe Image Processor) version 2.1 développé par Image Metrology ApS.

1.5.1 Filtre passe-bas

Parmi les filtres les plus utilisés, nous retrouvons le filtre passe-bas qui a généralement pour but de réduire les bruits de mesure (Figure 10). Celui-ci fait partie d'une catégorie de filtres dit « par masque de convolution ». Dans ce type de filtrage, l'image, représentée numériquement par une grande matrice contenant la valeur de chaque pixel, est convoluée par ce que l'on appelle des masques, c'est-à-dire des petites matrices (de dimension 3x3, parfois 5x5, ...) dont les éléments sont les poids caractéristiques du filtrage à effectuer. Les masques de convolution ont l'avantage de nous permettre de travailler dans l'espace direct ce qui constitue, pour l'ordinateur, un gain de temps et de mémoire. Chaque type de filtre est donc caractérisé par sa matrice H et à chaque élément de l'image à filtrer, nous attribuons la valeur $\frac{1}{9} \sum a_{ij} h_{ij}$. Dans le cas d'un lissage par filtre passe-bas (ou filtre de la moyenne), nous pouvons prendre, par exemple, une matrice de type octogonal :

$$H = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

Le facteur $\frac{1}{9}$ permet d'éviter une saturation en normalisant l'opération. Nous avons donc pour une portion d'image (dont les pixels peuvent prendre une valeur de 0 à 256) :

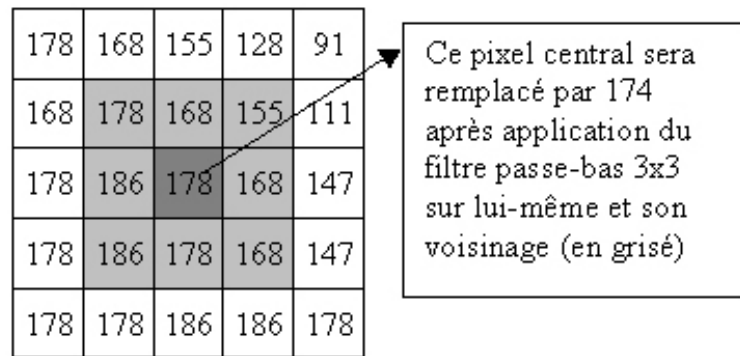


Figure 8 : Application d'un masque de convolution passe-bas en un point d'une image en utilisant le voisinage de ce point [13]

1.5.2 Filtre médian

Le filtre médian quant à lui fait partie du traitement logique. En effet, plusieurs concepts élémentaires de la statistique peuvent contribuer à formaliser quelques traitements d'images. Ce filtre agit sur chaque pixel en recueillant les valeurs des pixels voisins et en remplaçant sa valeur par la médiane de la suite de valeurs ainsi obtenues. De cette manière, ce filtre permet d'effectuer un lissage très résistant au bruit. Si nous reprenons notre précédent exemple, nous avons :

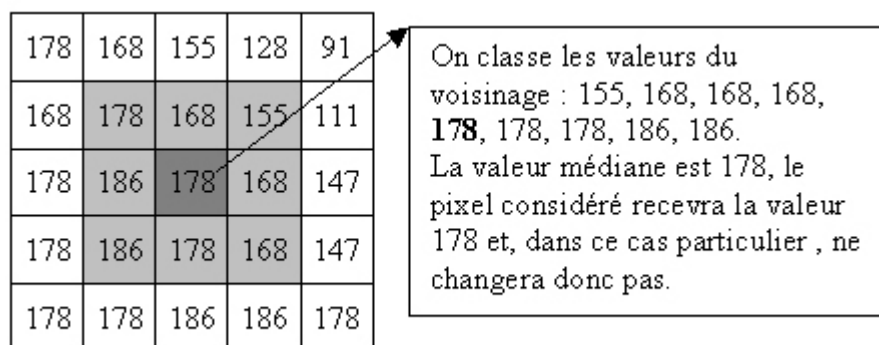


Figure 9 : Principe de fonctionnement du filtre médian. [13]

Il est à noter que les effets de ce filtre donnent un rendu très semblable à celui généré par le filtre passe-bas. Dans la plupart des cas, les images présentées ne sont traitées qu'avec un seul de ces deux filtres (selon l'appréciation du rendu final) (Figure 10).

1.5.3 Mise à niveau (flatten)

Dans la plupart des cas, la pente de l'échantillon représentée sur l'image est erronée et provient de la non-perpendicularité de la pointe par rapport au plan de l'échantillon. De même, un bruit inhérent au scanner ou des contaminations sur la pointe peuvent donner l'illusion que certains reliefs apparaissent sur l'image en dénivellant certaines lignes par rapport aux autres. Il est néanmoins possible de corriger cette inclinaison apparente de l'échantillon en re-nivelant l'image ligne par ligne (Figure 10). Cette méthode agit en soustrayant à chaque ligne du balayage une droite dont la pente est calculée à partir des données de cette ligne ce qui a pour effet de redresser l'image comme si la pointe était perpendiculaire à l'échantillon. Ce type de correction peut s'effectuer en temps réel lors de l'acquisition de l'image ou plus tard, avec le logiciel adéquat (*SPIP*).

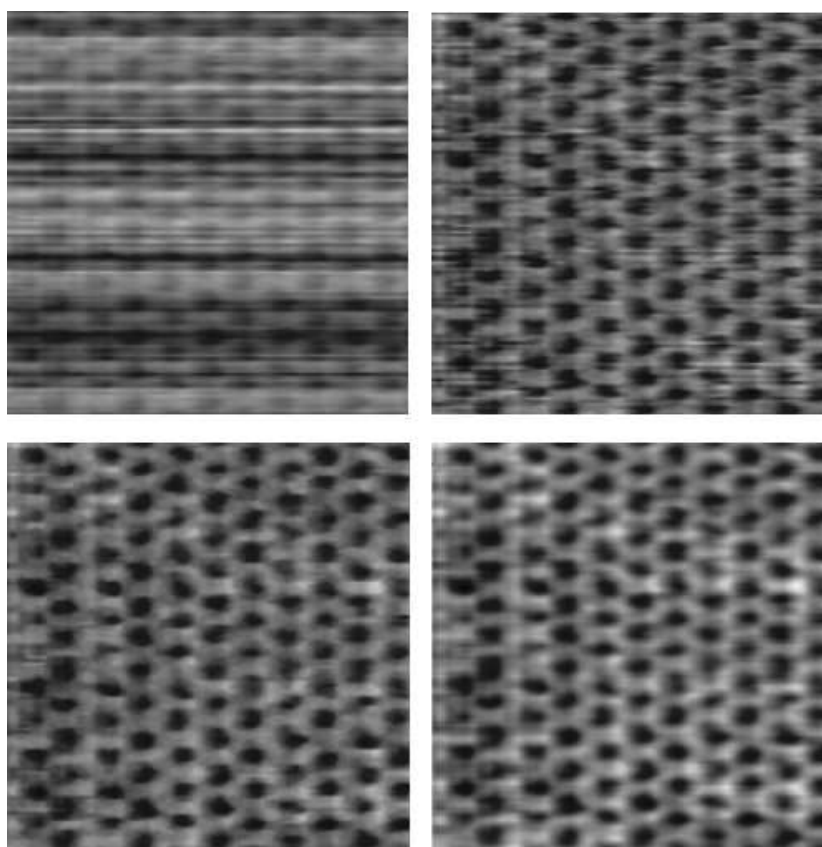


Figure 10 : Exemples des effets des différents filtres. En haut à gauche: image brute. En haut à droite : flatten. En bas à gauche: filtre médian. En bas à droite: filtre passe-bas. (détails d'une image de HOPG)

1.6 Artefacts

Comme nous l'avons vu précédemment, une image STM est obtenue par une convolution spatiale entre la forme de la pointe et le relief de l'échantillon. Cependant, lors de l'acquisition, divers problèmes liés à la structure de la pointe peuvent se manifester.

Concrètement, de tels problèmes apparaissent sur l'image sous la forme d'artefacts qui ne rendent pas fidèlement compte de la topographie de la surface. Afin d'interpréter correctement les images obtenues, il importe de bien connaître les causes et les effets de ces différents artefacts dont les principaux sont développés ci-dessous.

1.6.1 Pointes multiples

En général, lorsque nous recourons à la technique de coupure mécanique pour réaliser notre pointe, nous obtenons des pointes constituées de plusieurs micro-pointes. La micro-pointe la plus proche de la surface donne lieu à l'image car, étant donné la dépendance exponentielle du courant et de la distance, les micro-pointes situées en retrait ont une contribution négligeable au courant tunnel. Cependant, il peut arriver que plusieurs micro-pointes se situent au même niveau et jouent alors un rôle équivalent. Dans un tel cas de figure, l'image réalisée montre une démultiplication de l'objet imagé en autant de nombres qu'il y a de micro-pointes. Il s'agit d'un artefact très classique en STM appelé *pointe multiple*. Sur la Figure 11, qui représente une surface d'HOPG imagée par une pointe double, nous pouvons clairement voir que l'objet imagé, à savoir une marche en forme de Y, est représentée deux fois.

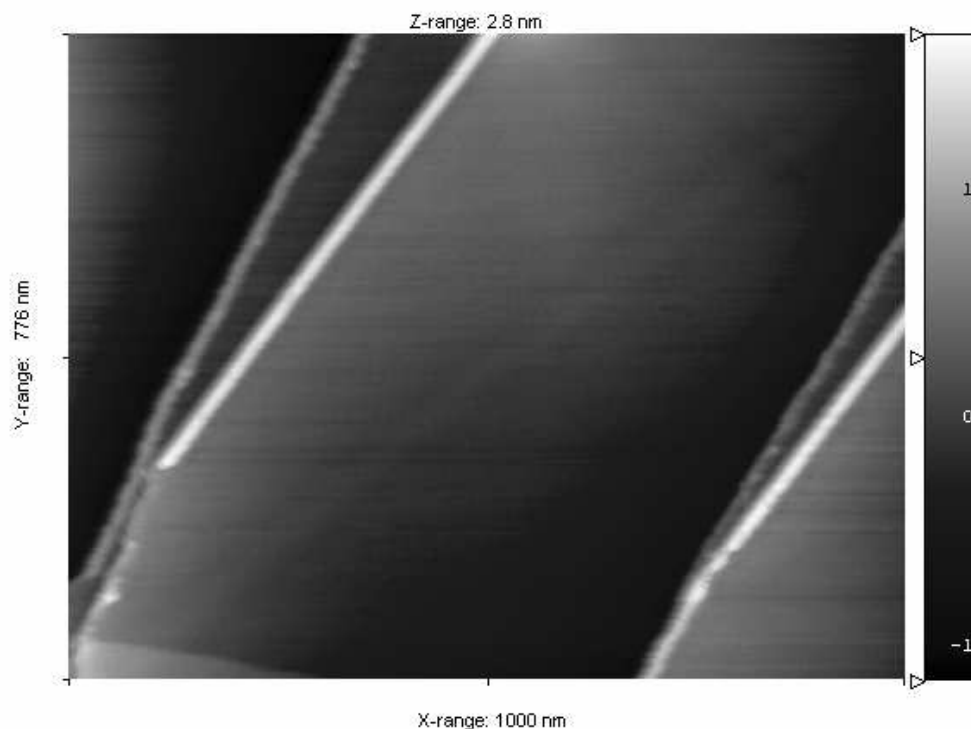


Figure 11 : Surface de HOPG imagée par une pointe double

1.6.2 Variation de la structure de la pointe

Lors du balayage, il peut arriver que la structure de la pointe se modifie. La qualité de l'image s'en trouve inmanquablement changée. Ces variations structurales peuvent provenir aussi bien d'un réarrangement atomique de l'extrémité de la pointe que d'une accumulation de débris de l'échantillon venant se déposer sur la pointe lors du balayage. Dans les deux cas, il en résulte une modification de la forme de la pointe et donc une distorsion de l'image. Sur la Figure 12, nous pouvons observer une très nette différence entre la partie supérieure et la partie inférieure de l'image. Cette différence de qualité évidente est due à une modification de la pointe en cours de balayage.

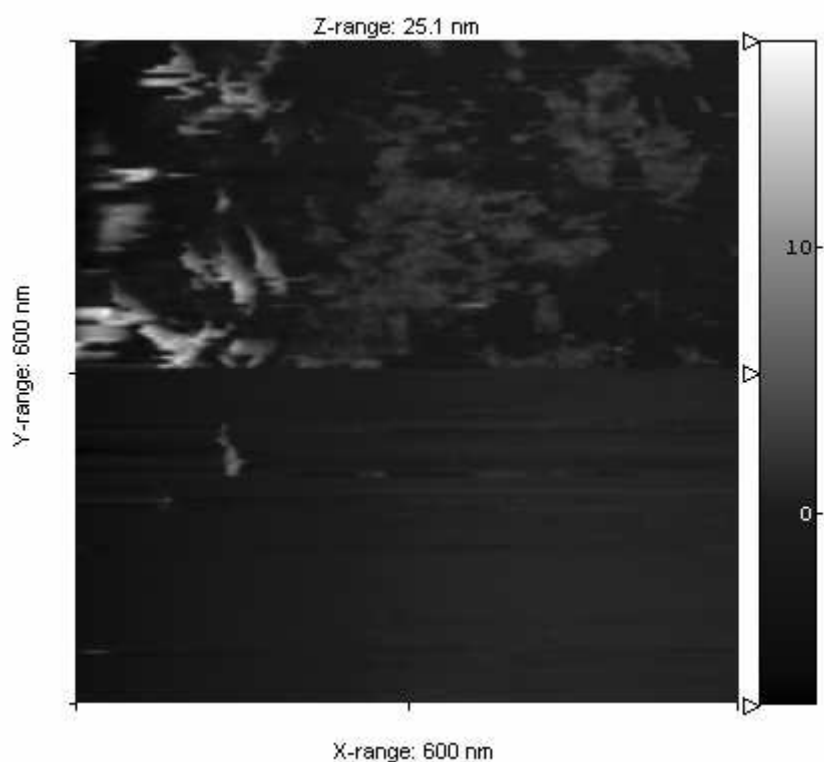


Figure 12 : Variation structurale de la pointe (détail d'une image Au(111))

Chapitre 2 : Spectroscopie à effet tunnel

2.1 Introduction

Un des aspects les plus intéressants de la microscopie à effet tunnel provient du fait qu'en plus d'obtenir des informations sur la structure topographique locale de la surface, les images contiennent également une bonne partie de données sur la structure électronique de cette surface. La spectroscopie à effet tunnel (STS) trouve ses origines dès les premiers travaux réalisés en STM quand Binnig met en évidence les variations dépendant de la tension de polarisation à travers des images de silicium [14]. Il existe plusieurs types de STS, cependant, leur but est presque toujours semblable, étudier la structure électronique locale de la surface d'un échantillon. Celle-ci dépend non seulement de l'espèce atomique en présence mais aussi de l'environnement chimique dans lequel l'atome est placé (le nombre de plus proches voisins, la symétrie de leur distribution, ...). Le principal atout de la STS est de rendre possible les mesures de propriétés électroniques sur des nanomatériaux, là où les autres techniques de spectroscopie électronique sont inefficaces (faute d'une résolution spatiale suffisante). Par exemple, cette technique a permis de mesurer la densité d'états de nanotubes de carbone et, couplée à des images STM, de confirmer les prévisions théoriques sur le lien entre leur structure et leurs propriétés électroniques [15].

Dans notre cas, nous avons travaillé avec une STS par mesure locale de courbe $I - V$. Elle consiste à prendre, en un point précis, une courbe courant-tension en effectuant un balayage en tension tout en enregistrant la valeur du courant tunnel au même point. En ce sens, la spectroscopie à effet tunnel consiste à mesurer en différents points d'une surface la variation du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation. En reportant la dérivée du courant par rapport à la tension, nous obtenons la densité d'états électroniques de surface à ces différents points.

2.2 Principe de fonctionnement

Tout d'abord, nous pouvons déjà comprendre, du moins qualitativement, les effets d'une variation de tension de polarisation sur les images STM. Dans ce but, examinons plus attentivement la barrière tunnel entre la pointe et l'échantillon pour des tensions de polarisation positives et négatives (Figure 13).

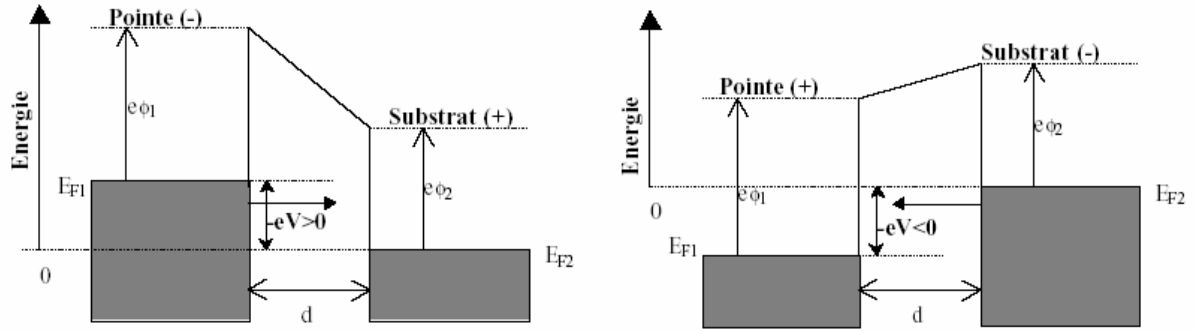


Figure 13 : Représentation de la barrière de potentiel dans le cas où la pointe est polarisée négativement (à gauche) et positivement (à droite) [4]

Lorsque cette tension² est positive, le courant tunnel observé est généré par le transfert d'électrons depuis les niveaux d'énergie remplis de l'échantillon tandis que lorsque la tension est négative, le flux d'électrons s'établit vers les niveaux vides de l'échantillon. Nous pouvons donc, en jouant sur la polarité de la tension, imager soit la densité des états électroniques occupés, soit la densité des états libres. Ce phénomène a été mis en évidence sur des images STM obtenues au même endroit d'une surface de GaAs(110) avec des polarisations inverses [16]. Pour une tension positive, l'image montre les niveaux occupés liés aux atomes d'As et pour une tension négative, ce sont les niveaux libres associés aux atomes de Ga qui sont visibles (Figure 14).

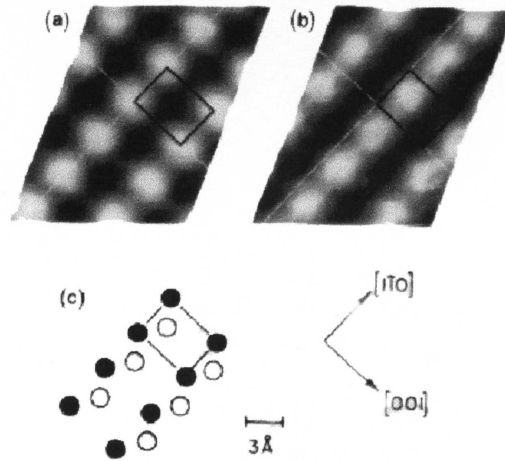


Figure 14 : Image STM de GaAs(110) à tension négative (a), positive (b) et modèle atomique (c). En noir, le Ga et en blanc l'As [16]

Nous pouvons mieux comprendre le fonctionnement de la STS à partir de l'interprétation de Tersoff et Hamann [6,7]. Dans ce but, rappelons-nous que le courant tunnel peut s'exprimer comme énoncé dans l'équation (1.10) :

$$I \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} r(r_0, E) dE \quad (2.1)$$

² Dans le STM que nous avons utilisé, la tension de polarisation est la tension appliquée à la pointe.

En examinant de plus près cette expression, nous pouvons nous rendre compte que tous les états électroniques situés entre le niveau de Fermi et $E_F \pm eV$ contribuent au courant tunnel. Donc, si nous faisons varier la tension de polarisation, d'autres niveaux électroniques de surface y contribueront. La mesure de la variation du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation doit donc permettre de caractériser la densité d'états électroniques de surface. Nous pouvons confirmer cette déduction en dérivant l'expression du courant tunnel par rapport à la tension de polarisation donnée par l'équation (2.1):

$$\frac{dI}{dV} \gg \frac{\int_{E_F - e(V+DV)}^{E_F} r(r_0, E) dE - \int_{E_F - eV}^{E_F} r(r_0, E) dE}{DV} \quad (2.2)$$

Et en passant à la limite :

$$\frac{dI}{dV} \gg \lim_{DV \rightarrow 0} \frac{\int_{E_F - e(V+DV)}^{E_F + eV} r(r_0, E) dE}{DV} = \lim_{DV \rightarrow 0} \frac{eDV r(r_0, E - eV)}{DV} \quad (2.3)$$

Pour finir, nous remarquons que :

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto r(r_0, E - eV) \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) nous montre que la courbe dI/dV est donc directement liée à la densité d'états de l'échantillon.

Soulignons le fait que la courbe dI/dV est une mesure de la densité d'états de l'échantillon, pour autant que la pointe possède une densité d'états plate (conducteur parfait). Si ce n'est pas le cas, la courbe dI/dV représentera une convolution entre les densités d'états de la pointe et de l'échantillon. Remarquons également que cette courbe est une mesure de la densité d'états de surface à basse tension de polarisation alors que, à haute tension de polarisation, les états de volume entrent en compte.

Pratiquement, pour prendre une mesure spectroscopique, il suffit de placer la pointe à l'endroit sur lequel nous désirons effectuer celle-ci. Ensuite, la boucle de contre-réaction est déconnectée et le dispositif effectue un balayage en tension, tout en recueillant les valeurs du courant tunnel. Une courbe $I - V$ est ainsi obtenue.

2.3 Traitement des données

Les mesures expérimentales sont toutes affectées par une incertitude aléatoire qui contribue aux fluctuations des résultats d'une analyse. Il en est de même pour les courbes $I - V$ obtenues. Il nous est, la plupart du temps, nécessaire de les traiter afin d'éliminer le bruit de fond et de rendre leur dérivée plus cohérente. Déjà lors de l'acquisition, l'ordinateur agit dans ce sens en effectuant une moyenne sur un ensemble de courbes. En effet, lorsque nous mesurons une courbe $I - V$, le microscope en acquiert en réalité un nombre fixé par

l'expérimentateur et en calcule la moyenne. Cette technique permet de diminuer l'importance du bruit (statistique de par nature). Les fluctuations aléatoires s'annuleront d'autant mieux que le nombre de séries de mesures est grand.

Cependant, ce traitement n'est pas toujours suffisant et il nous faut alors recourir à d'autres techniques. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel *Origin 6.0* développé par Microcal Software. Tout d'abord, il convient d'importer les données en ASCII. Elles prennent alors la forme d'un tableau à deux colonnes, l'une pour les valeurs de la tension, l'autre pour celles du courant. Le programme les met immédiatement sous forme graphique. Ensuite, nous effectuons un lissage de cette courbe par l'application d'un filtre. Celui-ci se réalise sur un nombre constant et impair de points de mesure. Une fonction mathématique est appliquée à l'ensemble de ces points du filtre et la valeur obtenue pour la fonction révèle un point lissé. Le filtre progresse ensuite d'une valeur brute et ainsi de suite jusqu'à la dernière valeur brute possible en fonction de la largeur du filtre. Il existe plusieurs filtres lissant mais les plus utilisés sont ceux de l'algorithme de Savitzky-Golay et de l'*Adjacent Averaging*. Le premier est constitué par un polynôme des moindres carrés sur quelques valeurs qui suivent et qui précèdent celle du centre du filtre. Chaque valeur du filtre est dès lors pondérée. Ainsi, pour un filtre à 7 points, les coefficients qui pondèrent chaque valeur sont les suivants : -2, +3, +6, +7 (valeur centrale), +6, +3, -2. La somme obtenue est divisée par 21 ($-2x^2+3x^2+6x^2+7$) pour obtenir la moyenne. Le second, également appelé lissage par moyenne mobile, est un filtre qui se déplace sur les données acquises. Le filtre calcule la moyenne sur quelques données qui précèdent et qui suivent celle du centre du filtre.

Chapitre 3 : Le graphite (HOPG)

3.1 Description du HOPG

Le graphite, du grec *Grafeih* (écrire), est un minéral noir friable exclusivement composé d'atomes de carbone utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de Chine, crayon à mine). Il représente la forme de carbone la plus présente dans la nature. Sa structure cristalline idéale est constituée d'un empilement de plans, chacun étant constitué d'un pavage régulier d'hexagones en alvéoles d'abeilles. On appelle graphène une mono-couche de graphite (Figure 15). La distance inter-atomique du graphite est de 0,142 nm et la distance inter-planaire de 0,334 nm. La structure électronique de l'atome de carbone a une configuration : $1s^2 2s^2 2p^2$. Le carbone a donc quatre liaisons comprenant trois liaisons fortes coplanaires avec ses trois plus proches voisins à 120° les unes des autres. Ces liaisons proviennent de l'hybridation entre les orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ nommées sp^2 et sont appelées liaisons de type s . Cet arrangement des liaisons utilise trois des quatre électrons de valence disponibles, le dernier est celui de l'orbitale $2p_z$ et fournit une liaison p de type Van der Waals avec les couches adjacentes. Par cela, nous entendons que les forces attractives sont de type Van der Waals et que la répulsion de Pauli, qui équilibre la liaison, est due au recouvrement des orbitales p . Cette liaison est responsable du comportement électronique semi-métallique du graphite. Cette structure a une densité d'un tiers plus faible que celle du diamant et définit le graphite comme un solide très anisotrope, quasi bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres.

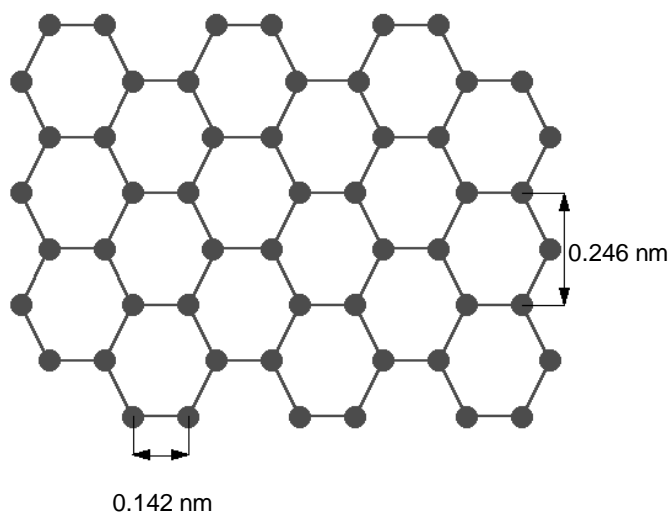


Figure 15 : Graphène (réseau hexagonal plan)

Il existe trois variétés de graphite caractérisées par des types d'empilement planaire différents : le graphite hexagonal, hexagonal (Bernal) et rhomboédrique. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons travaillé sur du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) qui est une

forme de graphite hexagonal (Bernal). Il est en réalité poly-cristallin mais sa grande pureté nous est suffisante. Le monocristal naturel de graphite existe mais il est de très petite taille et donc difficile à étudier, c'est pourquoi nous utilisons le HOPG. Ce dernier est fabriqué par pyrolyse d'hydrocarbure à plus de 2000°C et présente une taille de grain assez large (environ 5 µm). Ce matériau est couramment utilisé en STM comme substrat notamment en raison de la facilité de préparation de la surface. En effet, nous pouvons aisément le cliver à l'aide d'un simple morceau de papier collant appliqué sur sa surface. Un fois celui-ci retiré, il emporte avec lui quelques couches de graphène et laisse une surface propre comportant quelques marches atomiques, mais surtout des plages de surface atomiquement planes.

3.2 Préparation du dispositif et obtention de la résolution atomique

Afin d'être placé sur le microscope, l'échantillon est tout d'abord collé sur un porte-échantillon magnétique, ce qui nous permet de le fixer sur le scanner. Le tout est recouvert par une tête qui porte la pointe et le premier dispositif d'amplification. La préparation et la découpe de la pointe exige une extrême propreté. Dans ce but, la pointe et les instruments nécessaires à sa manipulation et à sa coupe sont soniqués aux ultrasons dans un bain d'isopropanol pendant une quinzaine de minutes. Les vibrations les débarrassent de toute contamination. Une fois la pointe coupée, elle est placée dans l'encoche prévue à cette effet sur la tête et est approchée manuellement grâce à un moteur pas à pas jusqu'à quelques dizaines de µm. Pour nous aider dans cette tâche ardue, nous disposons d'une lunette et d'un microscope optique. Ceux-ci servent à évaluer la distance pointe-échantillon avant que la boucle de contre-réaction ne prenne le relais mais aussi à sélectionner sur la surface une zone d'analyse suffisamment plane et propre (Figure 16).

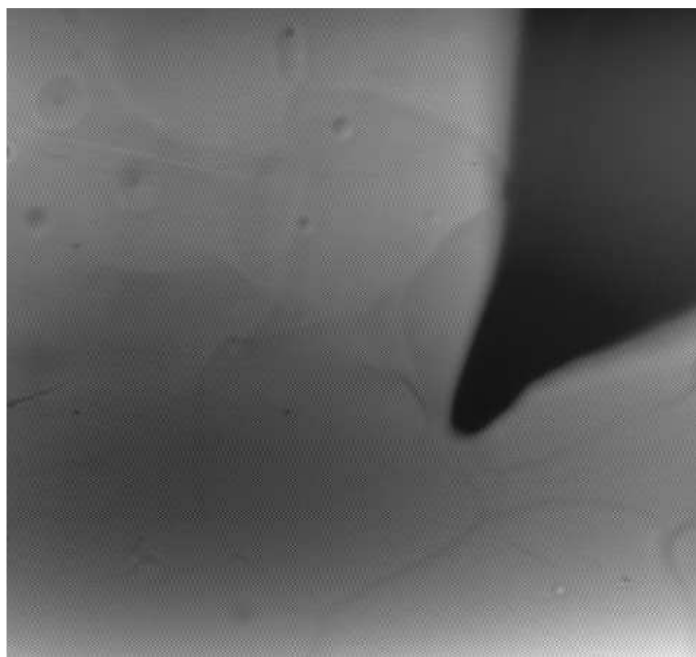


Figure 16 : Approche de la pointe sur un site d'HOPG vue par le microscope optique

Soulignons que cette technique de préparation et de pré-approche de la pointe est systématiquement utilisée quel que soit l'échantillon analysé. Une fois les systèmes d'isolations mis en place, l'approche de la pointe proprement dite peut commencer. La boucle de contre-réaction entre alors en action et descend la pointe pas à pas en vérifiant chaque fois que le courant tunnel de référence soit atteint. Dans le cas du HOPG, celui-ci est généralement fixé à 1 nA. Le balayage débute alors et nous pouvons acquérir des images. Pour obtenir la résolution atomique, nous analysons une petite surface (généralement 5x5 nm) avec une fréquence de balayage assez rapide. Celle-ci est d'au moins 20Hz (une ligne d'image toutes les 0.05 s) afin de diminuer l'influence de la dérive thermique, cette dernière étant d'autant plus importante que nous travaillons sur des petites distances. Si la pointe est suffisamment bonne, nous pouvons, en ajustant correctement les paramètres d'acquisition, observer une image du type de la Figure 17.

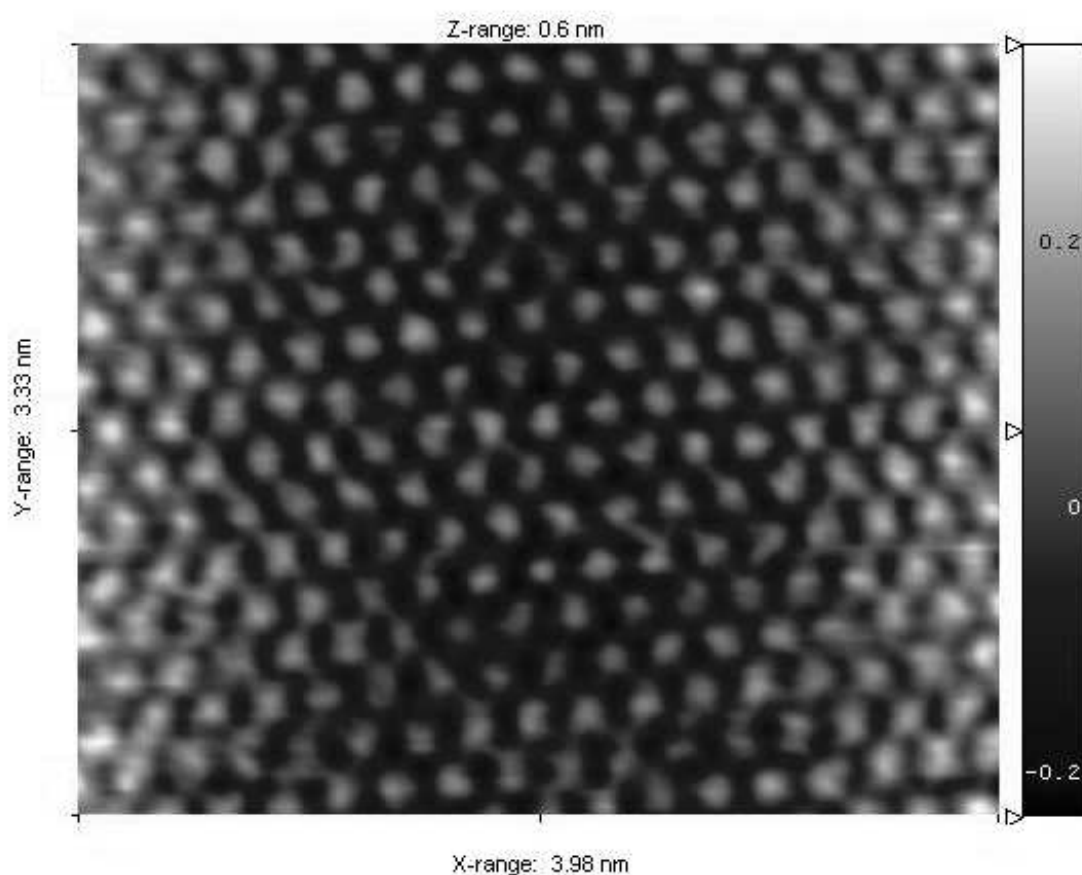


Figure 17 : Image STM de résolution atomique sur HOPG (tension :200mV ; courant :1nA)

3.3 Résultats expérimentaux et interprétation

Lorsque nous observons une image STM de résolution atomique sur HOPG, nous remarquons plusieurs incohérences avec la théorie du graphite (Figure 18). Premièrement, nous observons un réseau hexagonal centré alors que le graphène s'arrange en réseau hexagonal. La mesure de l'angle entre deux rangées d'atomes est également révélatrice

puisque dans cet arrangement hexagonal centré, il doit être de 60° . A cause de la dérive thermique, l'image peut apparaître distordue ce qui n'est pas le cas ici. En effet, la largeur de l'image est suffisamment petite et la fréquence de balayage suffisamment grande (plus de 20 Hz) pour éviter ces désagréments.

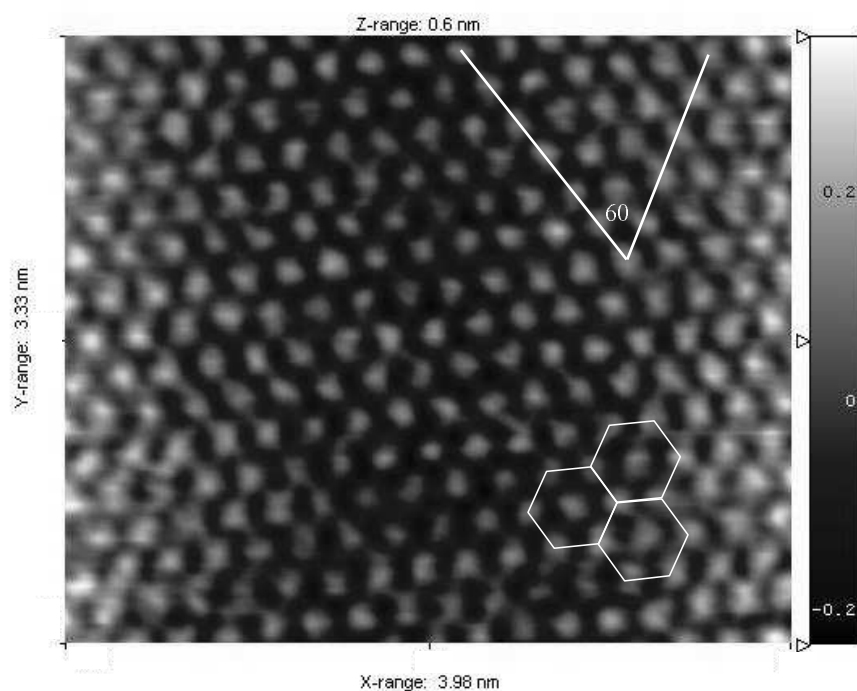


Figure 18 : Résolution atomique du HOPG en hexagone centré

Deuxièmement, nous pouvons nous intéresser à la distance inter-atomique. Pour ce faire, prenons le profil d'une rangée d'atomes (Figure 19).

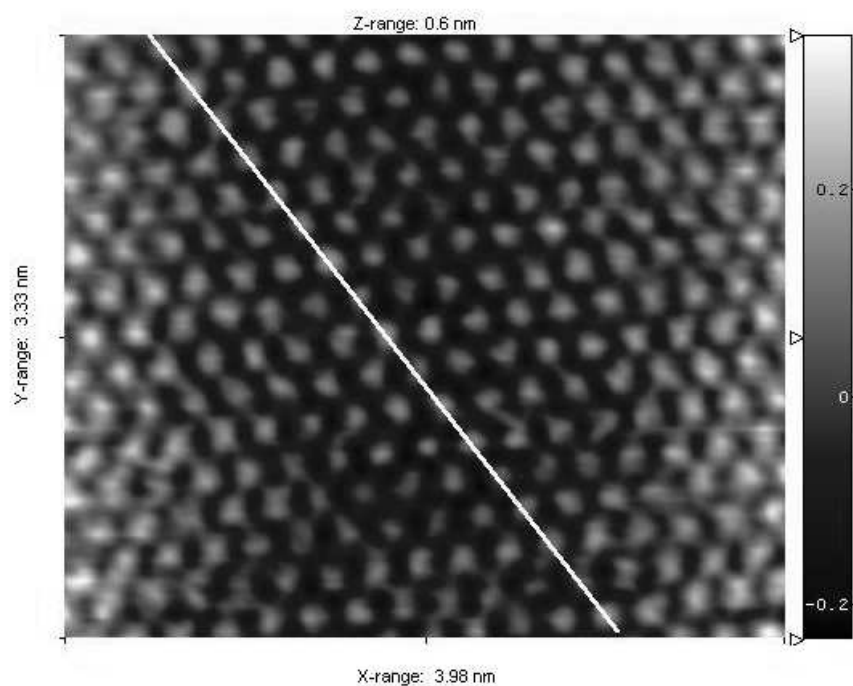


Figure 19 : Sélection d'une rangée d'atomes (HOPG)

Ce qui nous donne la Figure 20.

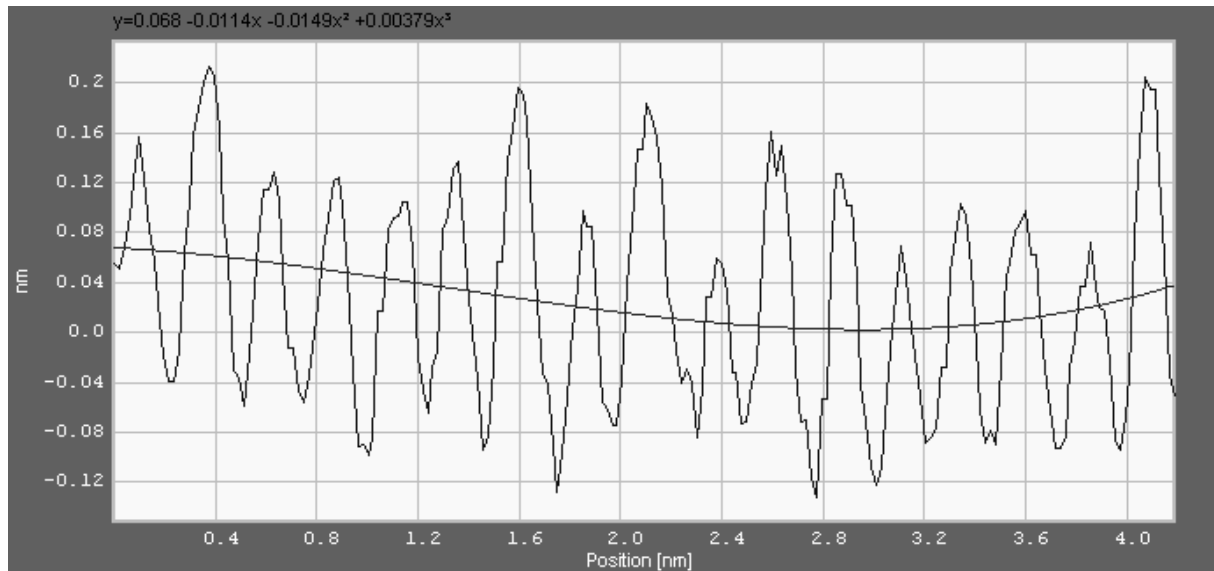


Figure 20 : Profil de cette rangée d'atomes

Ensuite, nous appliquons une transformée de Fourier à une dimension sur ce profil afin d'en déterminer le pic de périodicité. Cette manœuvre va nous permettre de déterminer quelle est la distance moyenne entre les atomes de la ligne choisie (Figure 21).

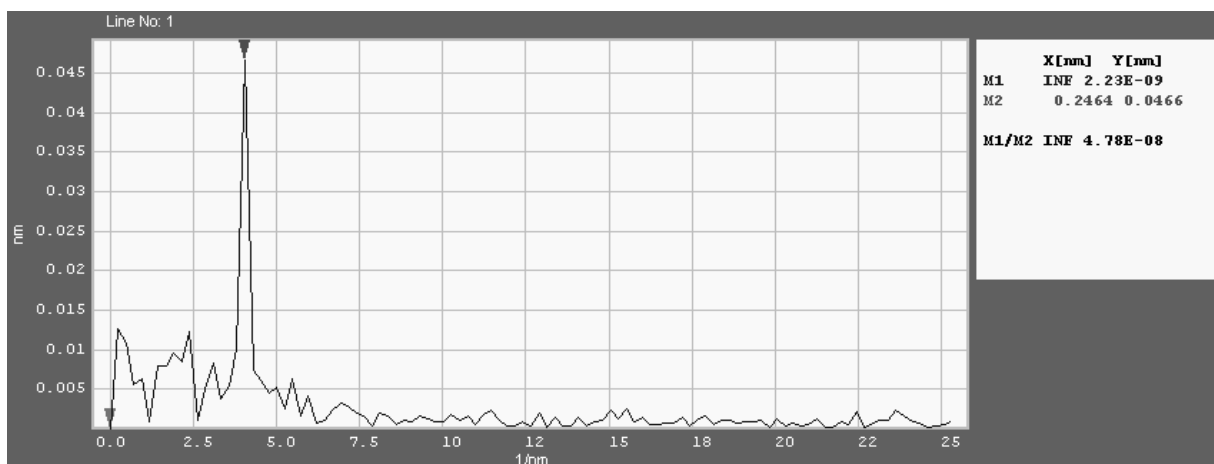


Figure 21 : Transformée de Fourier à une dimension du profil

Dans ce cas précis, le pic de périodicité est marqué par le curseur rouge. Il nous montre que la distance entre les atomes de l'image STM est de 0,246 nm alors que normalement, pour le graphite, elle devrait être de 0.142 nm.

Nous pouvons, du moins en partie, expliquer ces incohérences en ayant recours à l'interprétation de Tersoff et Hamann. Auparavant, intéressons-nous de plus près à la structure cristallographique du HOPG. La forme de graphite la plus courante dans la nature est le graphite hexagonal (Bernal). L'empilement de ses couches peut être représenté par la séquence ABABAB... où chacune des couches est décalée par rapport à ses voisines. Une conséquence importante de ce type d'empilement est l'apparition de deux sites d'atomes de carbones non-équivalents dans les plans du graphite. Un des atomes de carbone (site A) a un autre atome lui correspondant dans la couche qui lui est directement inférieure. L'autre atome de carbone (site B) n'en a pas, il se trouve en fait juste au-dessus du trou de l'hexagone de l'autre plan. Si nous examinons les graphiques ci-dessous, nous pouvons aisément comprendre que les atomes sur les sites A n'apparaissent pas sur l'image STM (Figure 22, Figure 23, Figure 24).

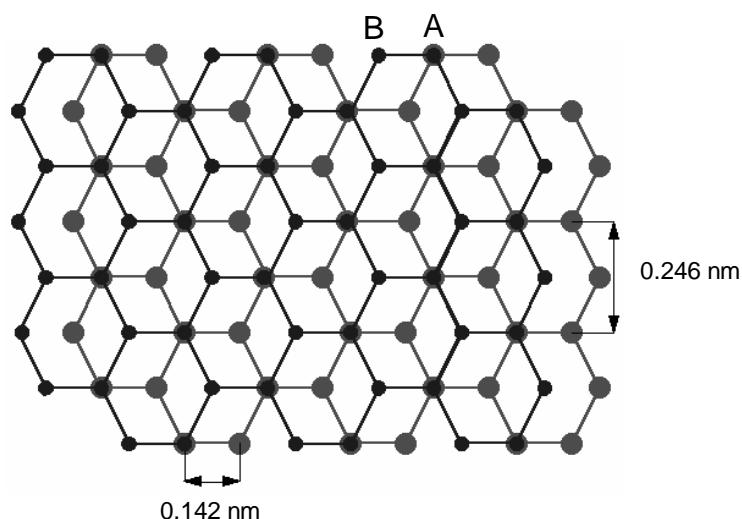


Figure 22 : 2 couches de graphène en empilement ABABAB...

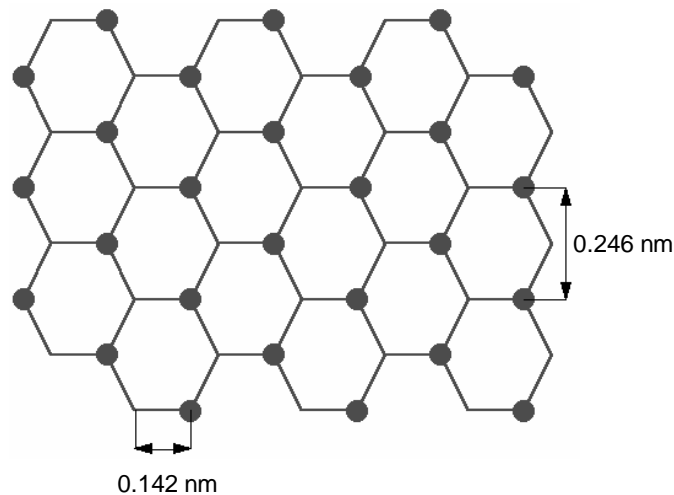


Figure 23 : Les atomes de la couche inférieure (bleue) masquent les atomes en site A de la couche supérieure. Par simplicité, ne laissons que la couche supérieure, la seule visible avec le STM ; dans celle-ci, nous ne laissons que les atomes en site B

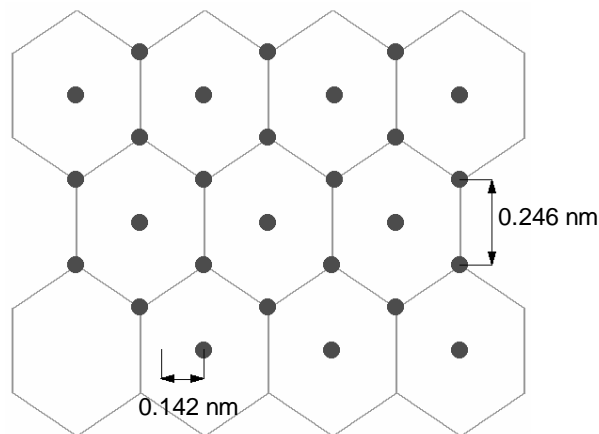


Figure 24 : Les atomes visibles forment un réseau hexagonal centré avec une distance inter-atomique de 0.246 nm

En effet, en considérant que les atomes des sites A n'apparaissent pas sur l'image STM, nous observons un réseau hexagonal centré et une distance inter-atomique de 0,246 nm comme nous les avons obtenus expérimentalement. Nous ne voyons donc qu'un atome sur deux.

Il nous reste à comprendre pourquoi les atomes des sites A n'apparaissent pas sur les images. Ce problème, appelé l'asymétrie atomique de l'HOPG, n'a pas encore trouvé de solution pleinement satisfaisante. Plusieurs modèles ont été mis au point avec pour chacun, des qualités et des limitations. Cependant, tous ont une base commune : l'interprétation de Tersoff et Hamann [6, 7]. Nous ne voyons donc pas les atomes en site A pour la simple raison que leur densité d'états locale en surface est très petite ce qui est une conséquence du fait qu'ils ont un autre atome juste en dessous d'eux.

Actuellement, le modèle le plus utilisé pour expliquer ce phénomène est le modèle de Tomanek et Louie [17]. Ce modèle est lui aussi basé sur l'interprétation de Tersoff et Hamann en partant du fait que le courant tunnel est conditionné par la densité d'états électroniques de l'échantillon au niveau de Fermi. Pour de nombreux matériaux, la densité d'états au niveau de Fermi est semblable à la densité d'états totale. Ce n'est malheureusement pas le cas du graphite. L'explication fournie dans ce modèle est basée sur la symétrie particulière des états autour du point K de la première zone de Brillouin du graphite. L'asymétrie observée dépendrait plus des particularités électroniques que des caractéristiques topographiques. Les résultats des calculs de Tomanek et Louie montrent que les états propres qui contribuent au courant tunnel du graphite sont principalement les états électroniques p des atomes de carbone. Ils ont également calculé la portion de zone de Brillouin sondée par le STM en fonction de la différence de potentiel que nous appliquons entre la pointe et l'échantillon. Ils ont constaté que dans un système bidimensionnel cette zone se situe aux alentours du point K de la première zone de Brillouin. A trois dimensions, la zone visualisée peut être étendue au segment de droite [HKH] que l'on nomme souvent P . Tomanek et Louie ont alors calculé la structure de bande du graphite le long de cette direction et ont pu remarquer que, le long de P , les états liés aux atomes A et B peuvent être différenciés. Ils ont également pu se rendre compte que les états B possèdent une énergie beaucoup plus proche du niveau de Fermi.

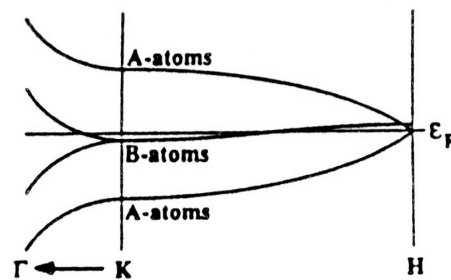


Figure 25 : Mise en évidence du dédoublement de bande entre les atomes des sites A et ceux des sites B le long du segment P de la première zone de Brillouin [18]

Ceux-ci sont dès lors beaucoup plus visibles sur les images STM. Tout se passe comme si la densité locale d'états des atomes des sites A était beaucoup moins perceptible par la pointe. Cependant, il paraît évident que des effets électroniques ne sont pas les seuls facteurs contribuant à ce contraste atomique. Des interactions mécaniques entre la pointe et l'échantillon peuvent également y jouer un rôle important [19, 20, 21].

Malgré tout cela, il arrive, lorsque nous essayons d'obtenir la résolution atomique du HOPG, que tous les atomes soient visibles sur l'image STM (Figure 26) [22, 23]. Ce phénomène se produit principalement lorsque nous fixons le courant de référence à une valeur plus élevée (plus de 5 nA). La pointe est donc beaucoup plus proche de la surface et perçoit d'autant mieux la densité locale d'états. La valeur de référence du courant tunnel n'est pas le seul facteur déterminant. La configuration structurale et électronique de l'extrémité de la pointe entre également en compte ainsi que la fréquence de balayage. L'obtention d'images de ce type n'est donc pas systématique à haut courant.

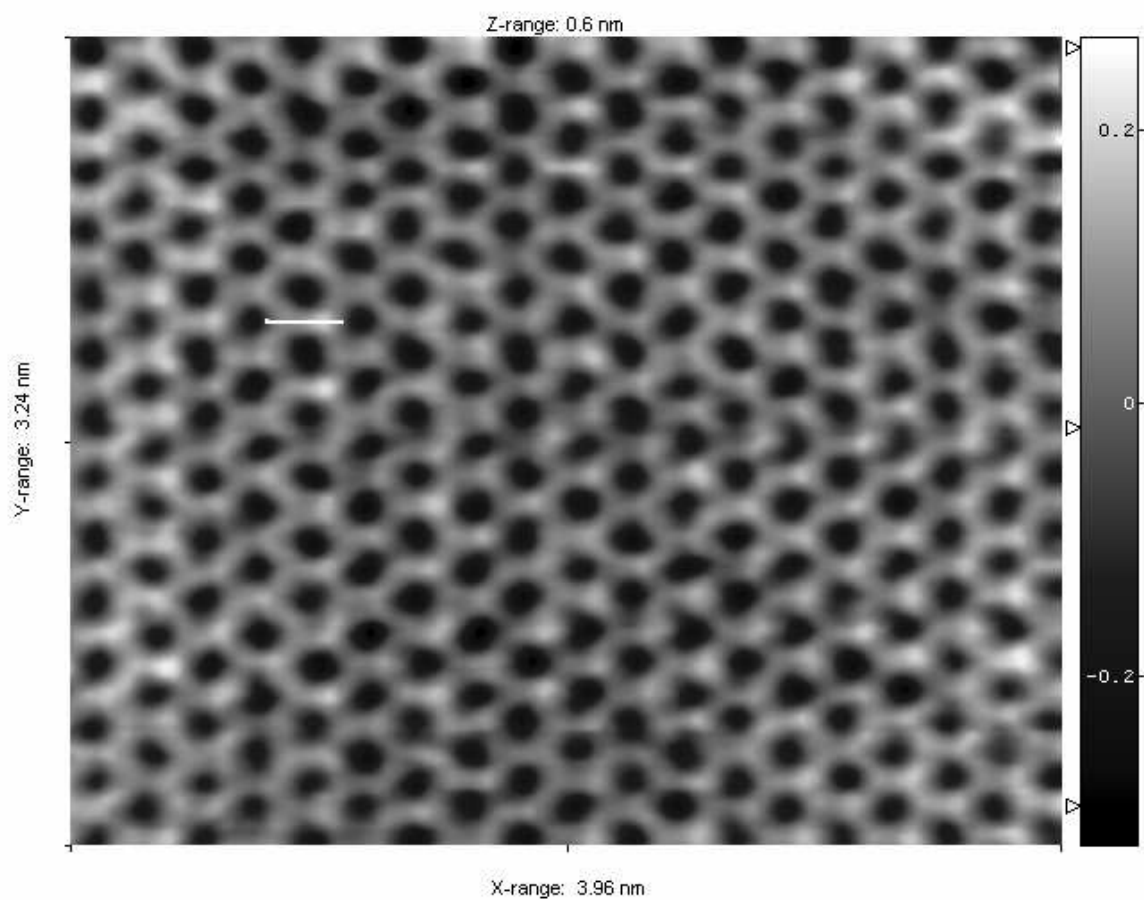


Figure 26 : Image de résolution atomique sur HOPG présentant tous les atomes de carbone. (tension : 100mV ; courant : 7nA)

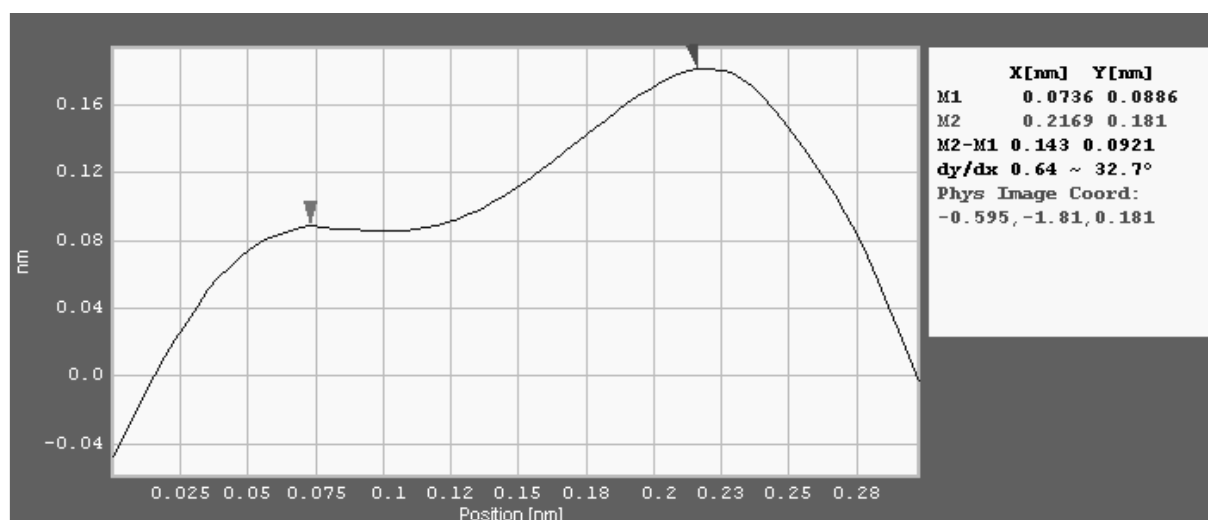


Figure 27 : Profil de la ligne présente dans la figure ci-dessus. La distance inter-atomique entre les atomes de carbone est estimée à 0.143 nm

Dans ces conditions, la théorie élémentaire du graphite est respectée puisque nous observons un arrangement hexagonal, ressemblant à des alvéoles d'abeilles, et une distance inter-atomique d'environ 0.142 nm (Figure 27). Cependant, sur de telles images, les atomes de carbone des sites B sont toujours plus visibles que ceux des sites A, en accord avec la théorie de Tomanek et Louie (Figure 28) [17].

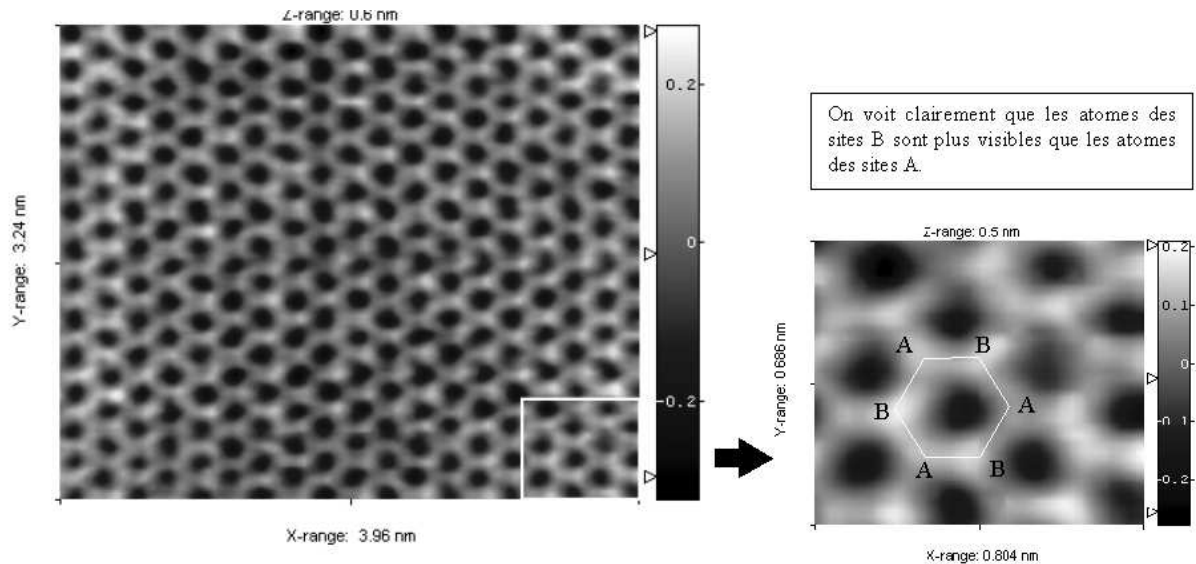


Figure 28 : Mise en évidence de la plus grande visibilité des atomes des sites B

3.4 Spectroscopie

3.4.1 Densité d'états du graphite

A partir de la structure de bande, nous sommes capables de calculer la densité d'états (DOS) en additionnant tous les états possibles à une énergie spécifique. La densité d'états électroniques du graphite hexagonal (Bernal) ABAB est calculée par la méthode du tétraèdre [24, 25]. Celle-ci est représentée dans la Figure 29.

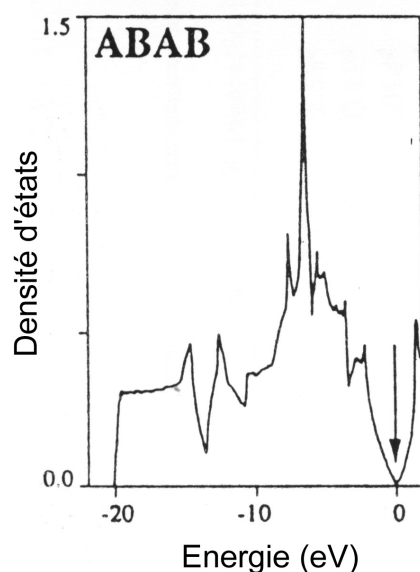


Figure 29 : Densité d'états électroniques du graphite hexagonal (Bernal) [18]

Nous nous intéressons ici uniquement à la portion du graphe autour du niveau de Fermi. En effet, nos courbes $I - V$ obtenues par STS s'étalent rarement sur une gamme de tensions plus large que 1 V de part et d'autre du zéro. Comme la nature électronique d'une structure dépend de sa densité d'états dans la région du niveau de Fermi, la présence d'un gap quasi nul nous confirme que le graphite hexagonal (Bernal) possède bien un caractère semi-métallique car il existe encore quelques états occupés au niveau de Fermi. Ceci est dû à un léger recouvrement (environ 28 meV) des bandes de valence et de conduction dans la structure de bande [18].

En STM/STS, à cause des interactions entre les couches de graphène, seuls les niveaux électroniques p autour du niveau de Fermi sont détectés [7, 26]. Nous devons donc nous attendre à observer des courbes de densité d'états semblables à celle présentée dans la Figure 30. Il est à noter que, comme dans la plupart des courbes de densité d'états présentées dans ce mémoire, les unités sont arbitraires car seule la forme de la courbe nous intéresse.

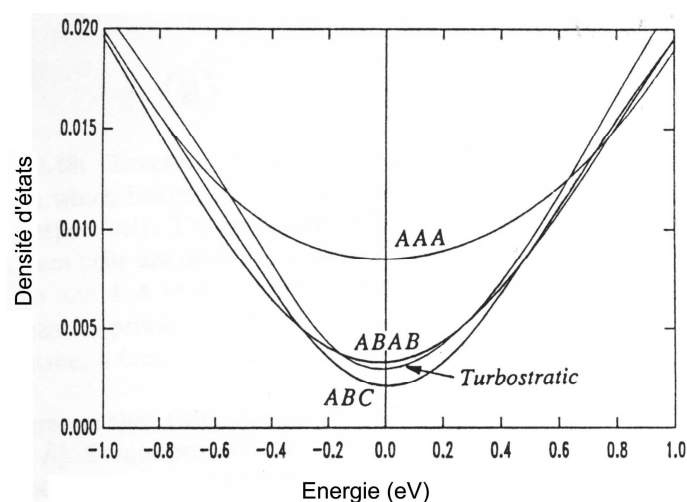


Figure 30 : Détail de la densité d'états des électrons p autour du niveau de Fermi pour les différentes variétés de graphite [18]

3.4.2 Résultats expérimentaux et interprétation

La Figure 31 montre un exemple de courbe I – V obtenue expérimentalement par STS sur HOPG :

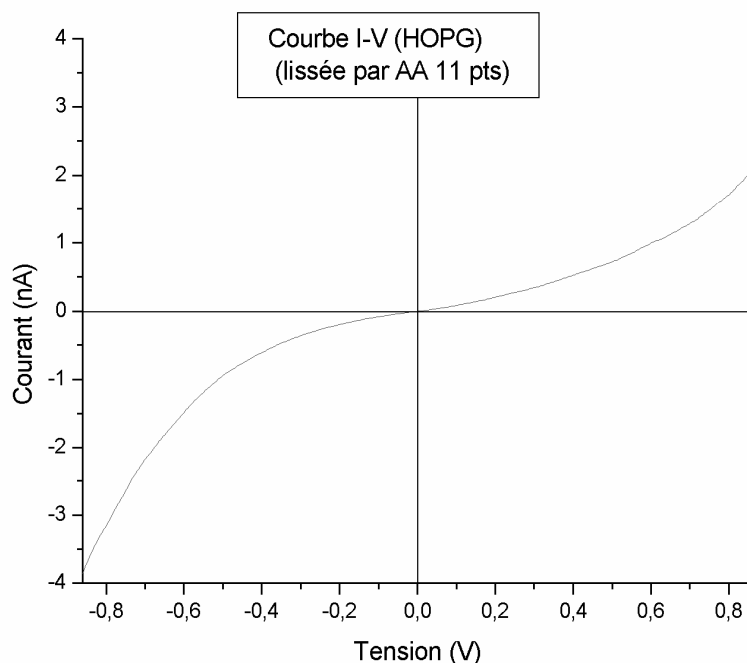


Figure 31 : Courbe I - V obtenue par STS sur HOPG

Comme nous l'avons vu précédemment, il nous suffit, du moins en théorie, de dériver cette courbe courant-tension afin d'obtenir celle de la densité d'états. Cette dérivation a été effectuée après lissage de la courbe par *Adjacent Averaging* sur 11 points. Signalons par ailleurs que la plupart des courbes obtenues lors des acquisitions sur HOPG ont, comme nous pouvions nous y attendre, un aspect très semblable au résultat présenté sur la Figure 32.

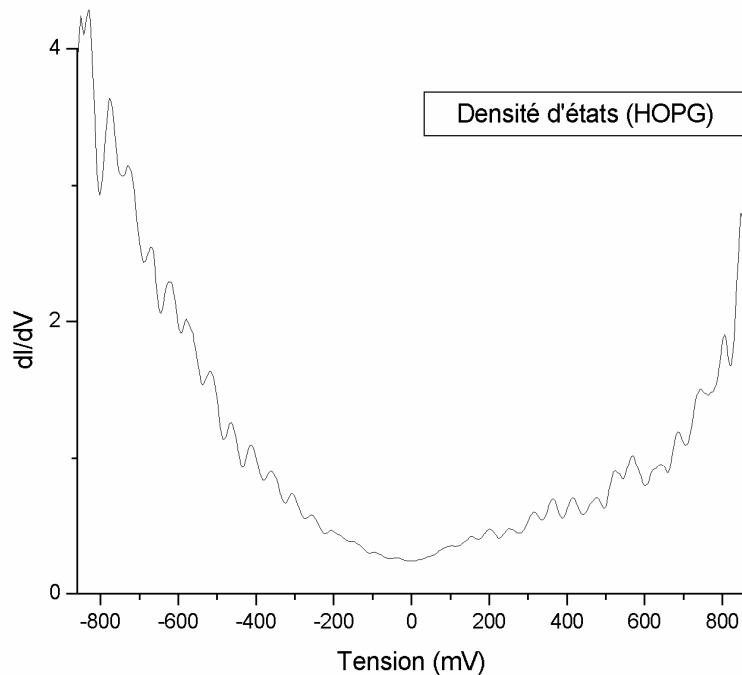


Figure 32 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment

Quand nous observons cette courbe, nous pouvons constater que son aspect général correspond bien à la courbe théorique autour du niveau de Fermi. Remarquons également que les unités selon l'axe dI/dV sont arbitraires. Cependant, il reste trop de bruit pour que le résultat soit pleinement satisfaisant. Ce bruit provient du fait que le logiciel applique une dérivée point par point à la courbe expérimentale ce qui induit de brusques changements de pente lorsque deux points adjacents ne sont pas parfaitement alignés. Les lissages effectués sur les courbes I – V atténuent cet effet mais ne sont pas suffisants pour le faire disparaître.

Malgré cela, la dérivation point par point n'est pas la seule cause de bruit. Il existe aussi un bruit inhérent à la mesure et ce surtout à température ambiante. En STS, la résolution en énergie est limitée par l'énergie thermique. De plus, pour faire de la spectroscopie de qualité, la stabilité mécanique du microscope doit être parfaite afin de garder constante la distance pointe-échantillon pendant l'acquisition de la courbe I – V. En effet, étant donnée la dépendance exponentielle entre le courant et cette distance, la moindre variation de celle-ci peut fausser les mesures du courant. Dans notre dispositif, à cause de la dérive thermique, nous ne pouvons pas être sûrs que cette stabilité est garantie.

Partant du principe que l'allure de la courbe est plus importante que les valeurs réelles de ses points, nous avons effectué, toujours par l'intermédiaire du même logiciel, un ajustement polynomial du 5^{ème} degré de la courbe I – V brute. Nous obtenons de cette manière une courbe plus consistante que l'originale tout en conservant une allure identique. Conscients que cette manipulation altère le côté expérimental de la courbe I - V, nous l'avons baptisée *courbe semi-théorique*. La Figure 33 nous montre ce que nous avons obtenu.

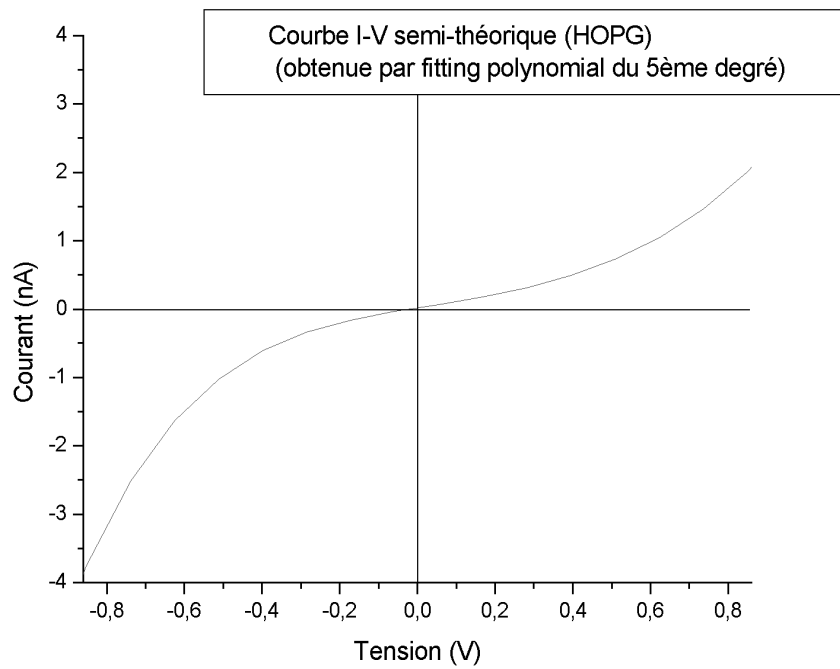


Figure 33 : Ajustement polynomial de la courbe I – V

Comme nous pouvions nous y attendre, l'aspect de la courbe I – V semi-théorique est très semblable à la première courbe présentée. De la même manière, nous procédons à la dérivation pour obtenir la densité d'états (Figure 34).

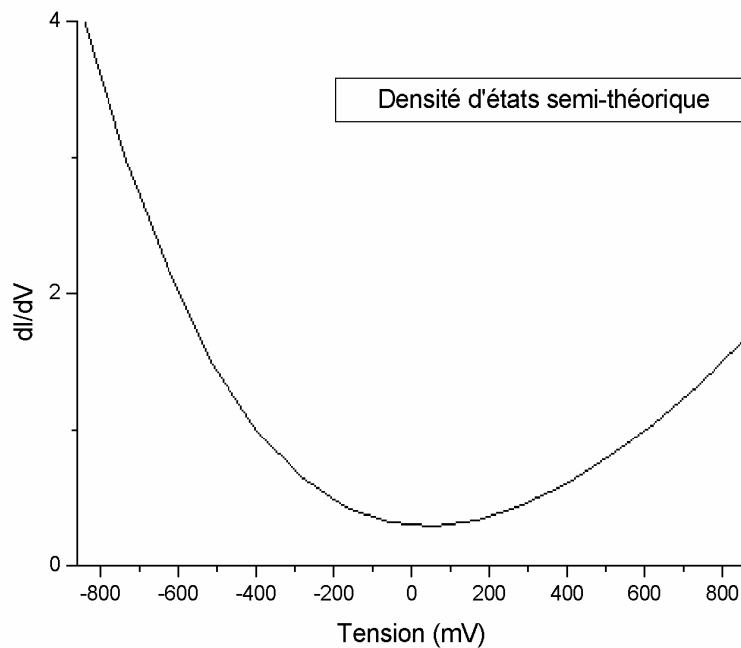


Figure 34 : Dérivée de la courbe semi-théorique

En regardant la courbe ainsi obtenue, nous pouvons constater que cette fois la concordance avec le modèle théorique autour de la tension nulle est bien meilleure et confirme le comportement semi-métallique du graphite.

Pour terminer, nous avons repris sur un même graphique les deux courbes de densité d'états, l'expérimentale et la semi-théorique (Figure 35). Cette comparaison nous permet de nous rendre compte que l'allure globale de ces deux courbes est relativement semblable si nous exceptons les perturbations dues à la dérivation point par point de la courbe $I - V$ expérimentale. Ce qui nous permet, au vu de la bonne concordance de la courbe semi-théorique, de tirer les mêmes conclusions pour la courbe expérimentale.

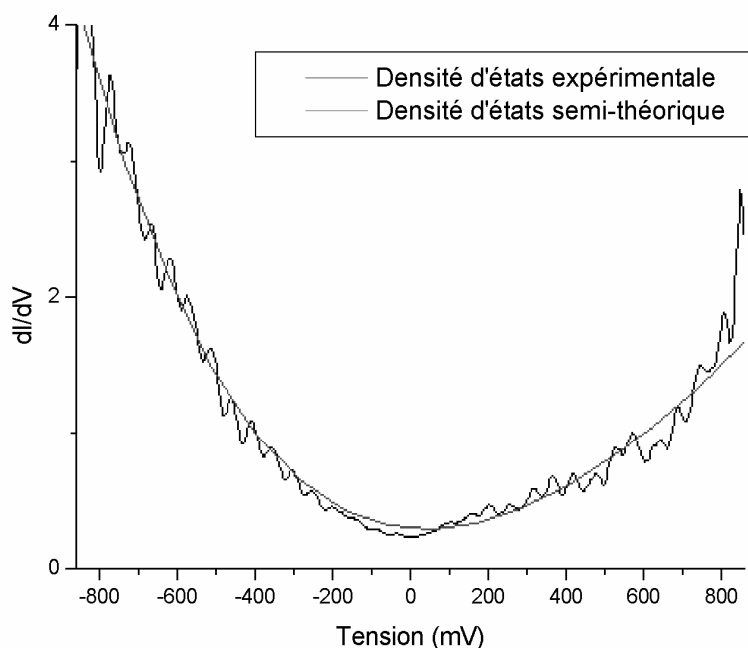


Figure 35 : Comparaison des deux courbes de densité d'états

Chapitre 4 : L'Au(111)

4.1 Description de l'Au (111)

L'or est un métal mou qui est un très bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il présente l'avantage d'être très peu réactif à l'air libre, ce qui en fait, tout comme le graphite, un substrat idéal dans les expériences de STM dans ce milieu. La structure électronique de l'atome d'or a une configuration : $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Le cristal d'or s'arrange dans une structure cubique à face centrée (cfc) (Figure 36). L'or que nous avons utilisé présente la face (111), ce qui signifie que sur les images STM, nous observerons un réseau hexagonal centré. La distance entre les plus proches voisins est de 0,288 nm.

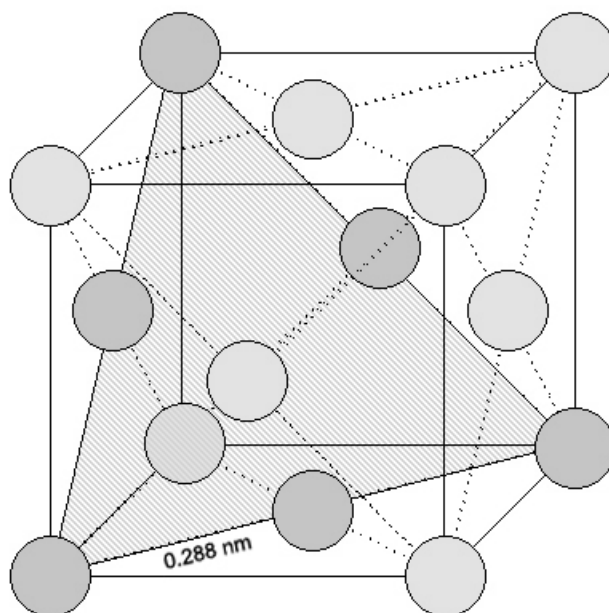


Figure 36 : L'or a une structure cristalline cubique à face centrée. La face (111) et les atomes visibles sur les images sont représentés en orange

Les échantillons d'or que nous avons utilisés sont produits par ArrandeeTM et sont en réalité composés d'un dépôt d'or sur une plaquette de verre. Cette dernière a une épaisseur de 1,1 mm pour une couche d'or d'environ 250 nm. Entre les deux, le fabricant applique une fine couche de chrome d'environ 2,5 nm. Celle-ci garantit une adhésion optimale et une meilleure épitaxie de la couche d'or. Ces échantillons sont fabriqués par croissance épitaxiale contrôlée.

Le principal inconvénient de l'or (par rapport au graphite), outre son coût, réside dans le fait qu'il est beaucoup plus difficile à préparer pour les expériences. En effet, l'or s'arrange sous forme d'îlots qui rendent la surface très impraticable pour la pointe. La préparation des échantillons nécessite donc un recuit qui permet à la surface d'or de former des terrasses

planes (111) qui sont autant de sites d'analyse. Nous avons réalisé ce recuit au chalumeau propane/butane. L'échantillon est placé dans la flamme jusqu'à ce qu'il rougisce, ensuite, il est retiré pour refroidir pendant environ 30 s. Cette procédure est répétée deux à trois fois et nous permet finalement d'obtenir des terrasses de quelques centaines de nm de large.

4.2 Résultats expérimentaux et interprétation

La pointe et l'échantillon sont positionnés de la même manière que précédemment pour le graphite. Nous avons également obtenu la résolution atomique sur l'Au(111) comme montré dans la Figure 37.

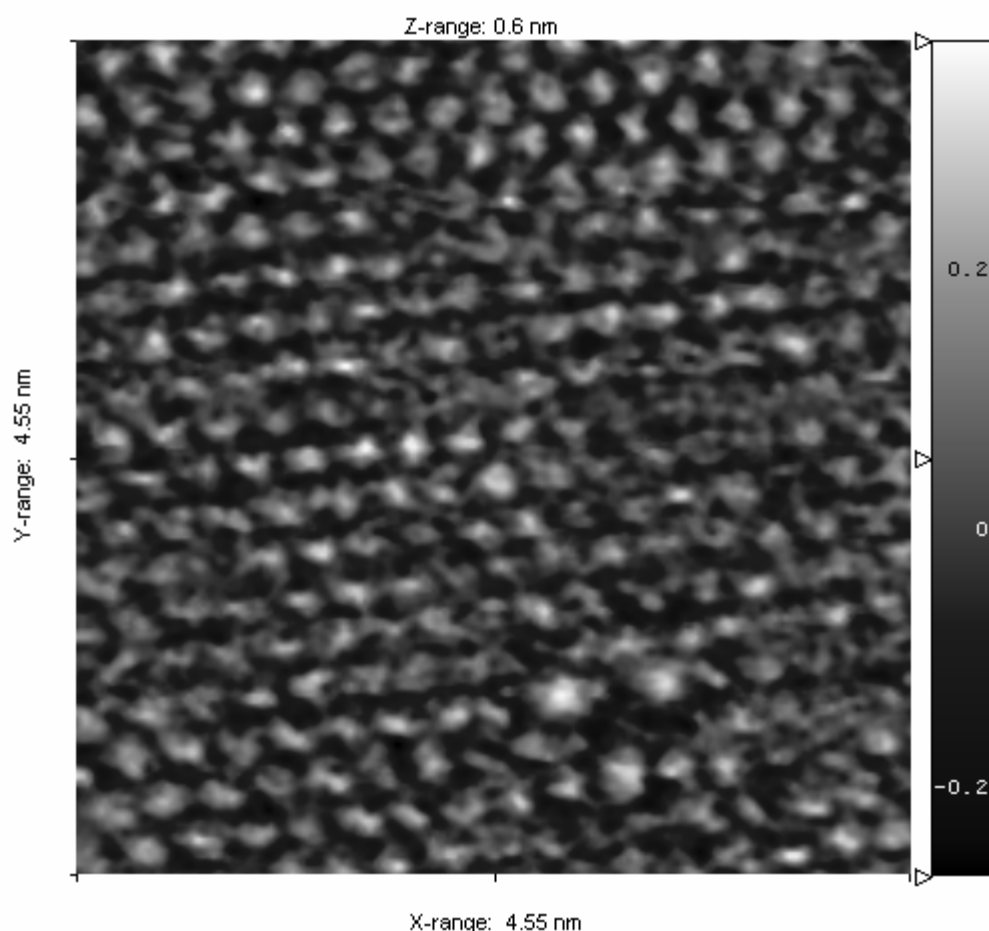


Figure 37 : Image STM de résolution atomique sur Au(111) (tension : 100mV ; courant : 50nA)

La résolution atomique de l'or est nettement plus difficile à obtenir que celle du graphite. Ceci est dû au fait que l'or est un conducteur de grande qualité. Sa densité d'états électroniques est plus étalée en surface que celle du graphite à cause d'une plus grande mobilité des électrons. Il en résulte un rugosité beaucoup plus petite dans le cas de l'or que dans celui du graphite. La rugosité est définie comme la différence de hauteur entre l'endroit où la densité d'états perçue est la plus grande (généralement au-dessus d'un atome) et

l'endroit où elle est la plus petite (généralement entre les atomes). Plus la rugosité est grande, plus il est facile pour la pointe de rendre compte fidèlement des différences entre un endroit occupé par un atome et un endroit inoccupé. Une rugosité élevée rend évidemment l'obtention de la résolution atomique plus aisée. La nature du matériau n'est pas le seul facteur influençant la rugosité, celle-ci dépend également, de manière exponentielle, de la distance de mesure par rapport à la surface (Figure 38). Elle est plus franche à proximité de la surface et diminue au fur et à mesure que nous nous en éloignons. Il est donc plus facile d'obtenir de bonnes images avec une pointe très proche de l'échantillon. Cependant, plus la pointe est proche, plus elle risque d'entrer en contact avec la surface, ce qui ne manquera pas de l'endommager. Comme souvent en physique, il nous est nécessaire de trouver un compromis.

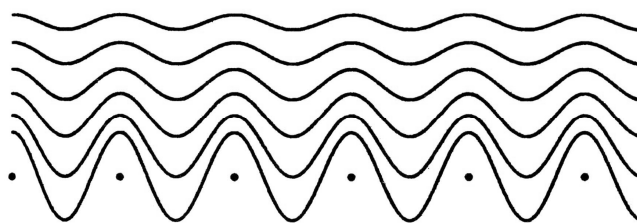


Figure 38 : Illustration de la décroissance exponentielle de la rugosité [27]

Il est difficile de comparer les rugosités propres à chaque matériau parce que nous ne savons jamais à quelle distance exacte la pointe se trouve de l'échantillon. Cependant, nous pouvons aisément nous rendre compte que celle de l'or est plus faible que celle du graphite. En effet, si nous examinons les deux images de résolution atomique, présentées dans ce mémoire (figures 17 et 37), obtenues sur l'HOPG et sur l'Au(111), nous pouvons voir que dans les deux cas, l'échelle en Z est de 0.6 nm. L'échelle en Z n'est pas exactement la rugosité mais la largeur de l'échelle de couleur utilisée pour représenter la hauteur dans l'image. Néanmoins, le fait qu'elles soient semblables signifie que la rugosité est du même ordre de grandeur dans les deux images. Malgré cela, si nous portons notre attention sur les paramètres d'acquisition de ces deux figures, nous observons une tension de 200 mV et un courant de 1 nA pour l'HOPG contre 100 mV et 50 nA pour l'or. Comme nous le savons, à tension réduite et à courant élevé, la résistance diminue et comme en STM la résistance est conditionnée par la distance pointe-échantillon, celle-ci est plus petite dans le cas de l'or.

Nous savons donc que pour obtenir une rugosité semblable, nous avons besoin d'approcher la pointe plus près de la surface d'or que de celle du graphite. Puisque la rugosité diminue avec l'éloignement par rapport à la surface, nous pouvons affirmer que, à distance égale, la rugosité de l'or est inférieure à celle du graphite.

Pour revenir à notre image d'Au(111), nous observons un réseau hexagonal centré (Figure 39). La mesure des angles entre les rangées d'atomes est satisfaisante puisque nous obtenons un angle de $60,2^\circ$ pour un résultat escompté de 60° . Nous pouvons ensuite nous intéresser à la distance inter-atomique en sélectionnant le profil d'une rangée d'atomes (Figure 40, Figure 41).

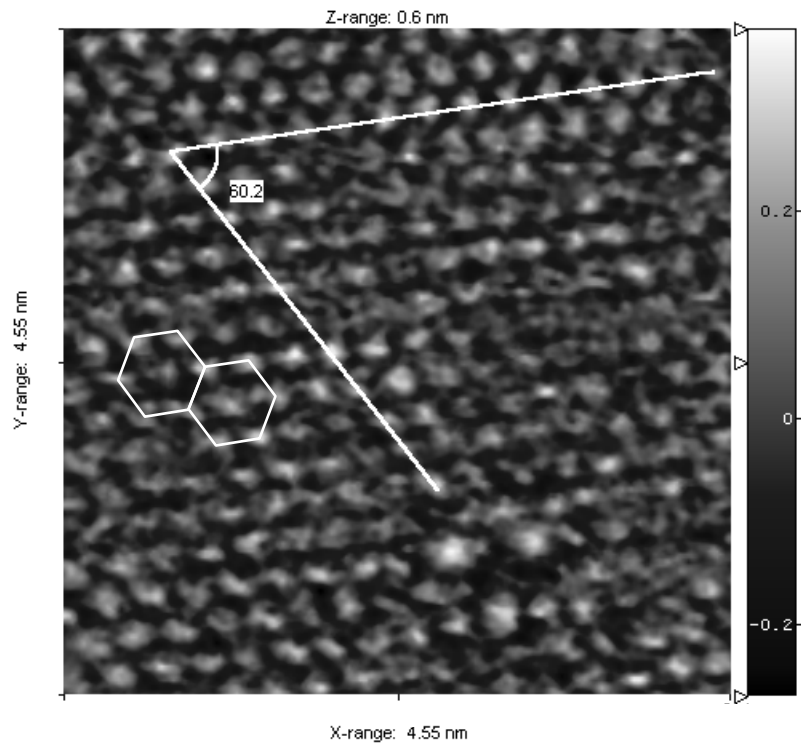


Figure 39 : L'Au(111) présente un arrangement hexagonal centré

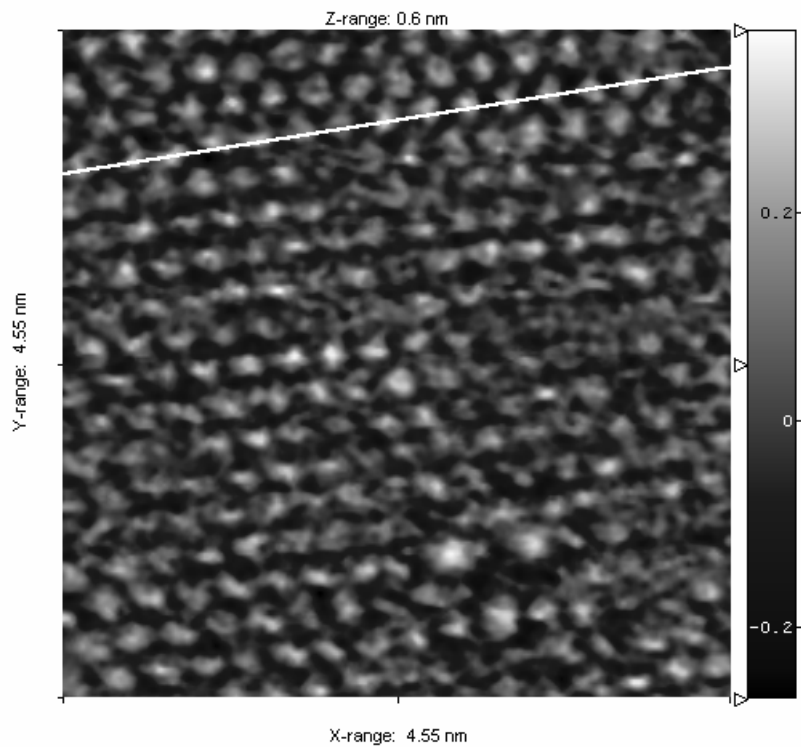


Figure 40 : Sélection d'une rangée d'atomes (Au(111))

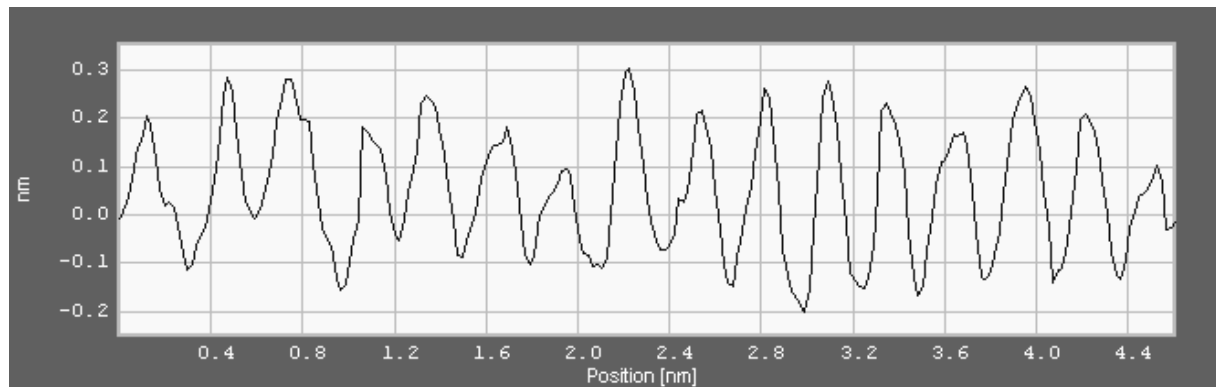


Figure 41 : Profil de cette rangée d'atomes

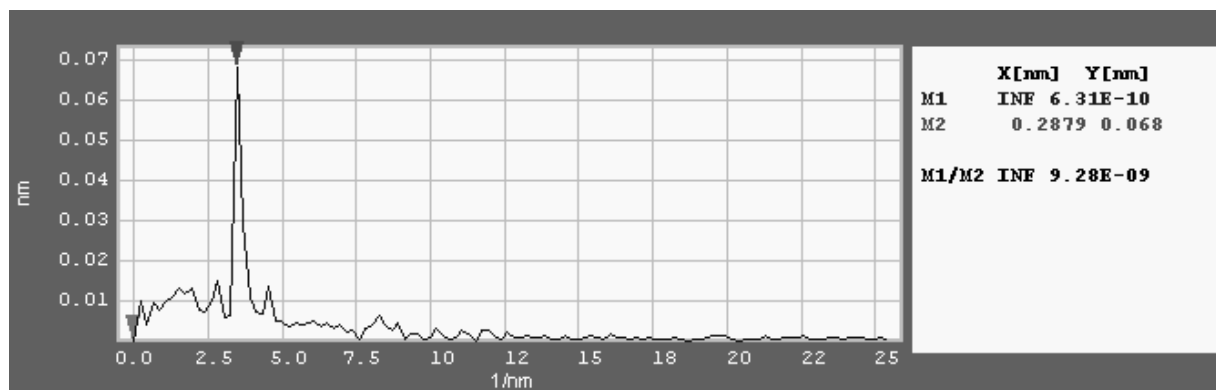


Figure 42 : Transformée de Fourier à une dimension du profil

En prenant la transformée de Fourier à une dimension de ce profil, nous pouvons observer le pic de périodicité qui nous renseigne sur la distance inter-atomique moyenne dans cette rangée d'atomes (Figure 42). Nous obtenons une valeur de 0.287 nm alors que la théorie prévoit une distance inter-atomique de 0.288 nm. Ces résultats sont donc grandement satisfaisants.

4.3 Spectroscopie

4.3.1 Densité d'états de l'or

Puisque l'or est un métal, dans sa structure de bande, nous pouvons observer un très net recouvrement des bandes de valence et de conduction. Ceci a pour conséquence que la densité d'états de l'or autour du niveau de Fermi reste constante. Nous pouvons facilement comprendre ce phénomène en raisonnant à partir de la courbe $I - V$. Dans le cas d'un métal, il semble logique que la courbe $I - V$ soit ohmique, c'est-à-dire linéaire. De plus, nous savons que la dérivée d'une droite nous donne une droite constante. C'est le résultat que nous nous attendons à obtenir avec l'Au(111).

4.3.2 Résultats expérimentaux et interprétation

Nous avons donc effectué une série de mesures spectroscopiques sur Au(111). La Figure 43 présente une courbe I - V typique telle que nous l'avons obtenue.

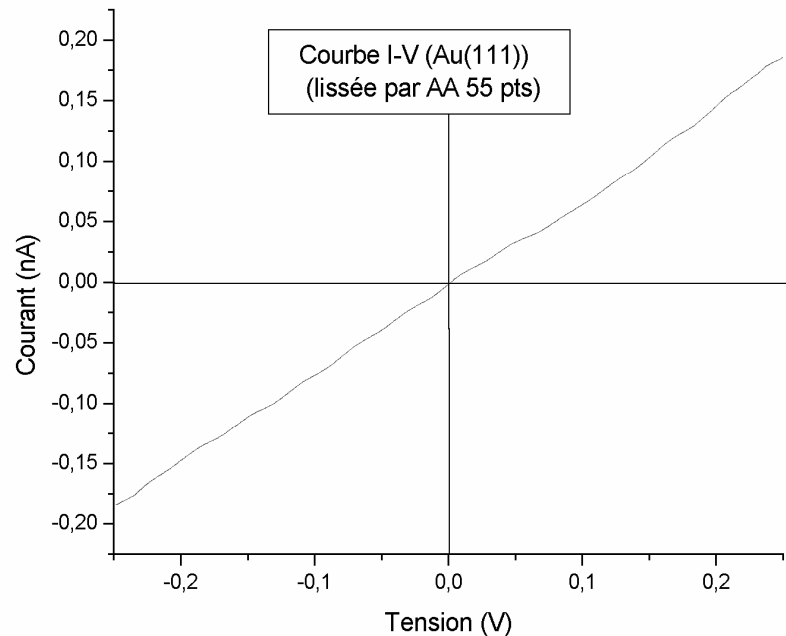


Figure 43 : Courbe I - V obtenue par STS sur Au(111)

Comme nous pouvions nous y attendre, cette courbe a l'allure d'une droite. Ce qui représente bien le caractère ohmique des métaux comme l'or. Comme précédemment, nous reportons la dérivée du courant par rapport à la tension pour obtenir la densité d'états électroniques de surface (Figure 44).

Comme dans le cas du HOPG, la dérivation point par point nous donne une densité d'états comprenant beaucoup de bruit. Cependant, nous pouvons remarquer que malgré ce bruit, l'aspect général de la courbe reste constant.

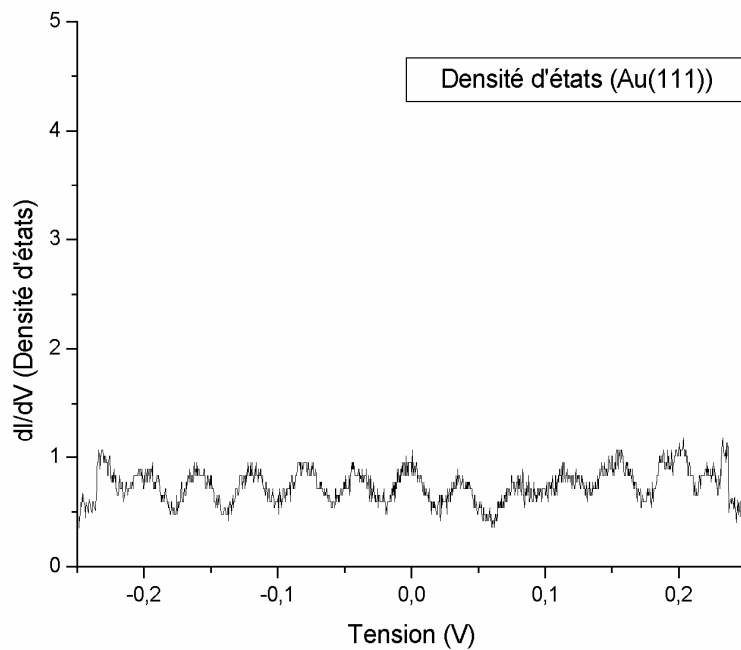


Figure 44 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons effectué un ajustement polynomial sur la courbe I –V afin de neutraliser ces perturbations indésirables. La courbe obtenue conserve l’allure de la courbe I –V originale ce qui nous permet de la dériver à son tour (Figure 45, Figure 46).

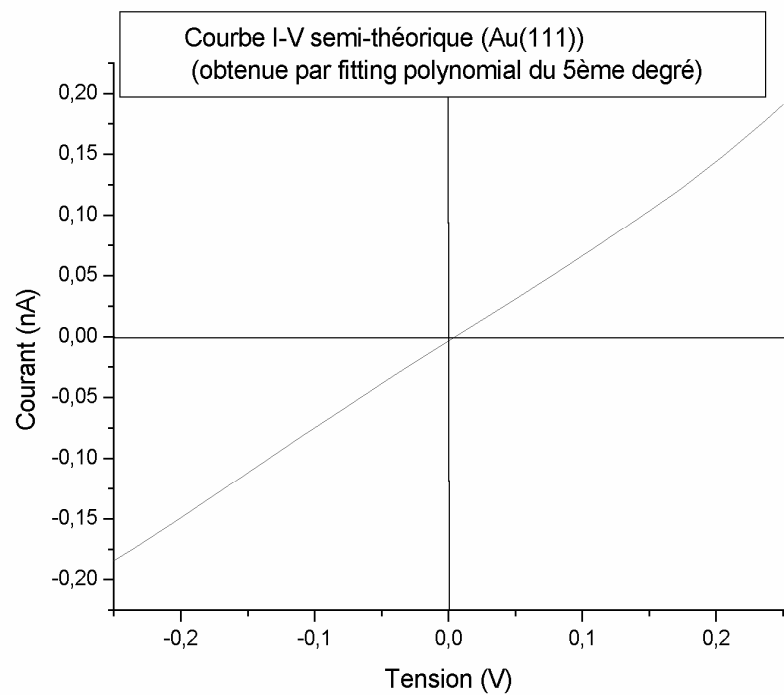


Figure 45 : Ajustement polynomial de la courbe I – V

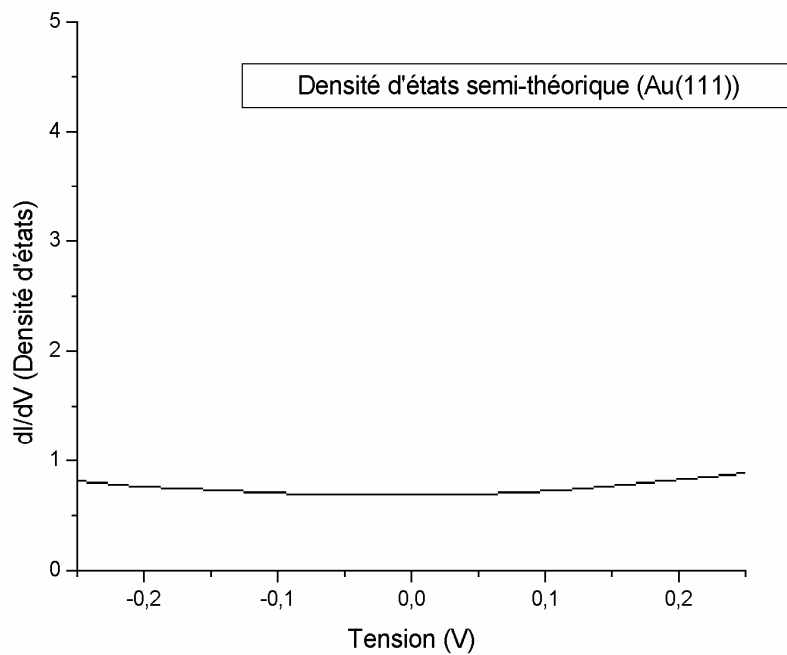


Figure 46 : Dérivée de la courbe semi-théorique

Nous obtenons une densité d'états fort semblable à celle que prédisait la théorie. Nous observons cependant une légère inflexion de la courbe, ce qui est sans doute dû à la convolution entre la densité d'états de l'Au(111) et de celle de la pointe. Malgré cela, la courbe conserve tout de même un aspect satisfaisant. Pour terminer, nous avons réuni sur un même graphe la densité d'états expérimentale et semi-théorique pour nous rendre compte que leur allure est relativement semblable si nous exceptons le bruit généré par la dérivation point par point (Figure 47).

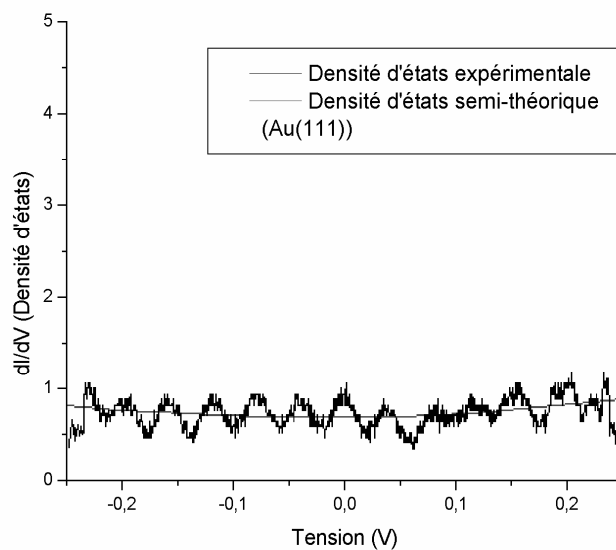


Figure 47 : Comparaison des deux courbes de densité d'états

Chapitre 5 : Les nanotubes de carbone

5.1 Description des nanotubes de carbone

En 1991, Iijima prouve l'existence des nanotubes de carbone [28]. Ces structures tubulaires entièrement composées de carbone font partie de la famille des fullerènes. Ceux-ci consistent en atomes hybridés sp^2 disposés en un réseau graphitique fermé. Ils sont composés de douze pentagones et d'un nombre quelconque (sauf 1) d'hexagones. De nos jours, il existe plusieurs variétés de nanotubes, différenciées aussi bien par leurs propriétés électroniques que par leur morphologie. La particularité principale de ces structures tubulaires provient du fait que ces deux aspects sont liés. Ainsi, un nanotube peut être soit métallique soit semi-conducteur en fonction de sa géométrie [29].

Un nanotube peut être représenté comme une (ou plusieurs) feuille(s) de graphène enroulée(s) en tube cylindrique. Les deux extrémités du tube sont refermées par des hémisphères contenant les douze pentagones qui permettent aux nanotubes d'appartenir à la famille des fullerènes. Les nanotubes peuvent être soit *mono-paroi* soit *multi-paroi* en fonction du nombre de couches de graphène qui les composent. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé exclusivement des nanotubes mono-paroi. Ceux-ci possèdent une longueur de l'ordre du μm pour un diamètre annoncé d'environ 1,4 nm. De telles dimensions confèrent au nanotube une nature presque unidimensionnelle.

Il existe plusieurs manières d'enrouler une feuille de graphène en tube cylindrique qui donneront plusieurs sortes de nanotubes. Nous pouvons formaliser cette structure en considérant une feuille de graphène à plat (Figure 48). Sur celle-ci, nous définissons un atome « origine » et un autre quelconque. Le vecteur ainsi créé entre ces deux atomes est le vecteur chiral ch ou vecteur d'enroulement. Il correspond à la circonférence de la section perpendiculaire du nanotube créé si nous enroulons la feuille de graphène de telle manière que les deux atomes choisis se superposent. Ce vecteur chiral suffit à déterminer les paramètres du nanotube (diamètre, propriétés électroniques, ...).

Pour plus de simplicité, le vecteur chiral peut être défini comme une combinaison linéaire des deux vecteurs unitaires \hat{a} et \hat{b} de l'espace réel du réseau hexagonal. Chacun des ces deux vecteurs étant multiplié par un indice entier puisque les deux extrémités du vecteur sont sur des atomes. Nous obtenons ainsi un couple d'indices (n,m) qui, à eux seuls, peuvent définir le vecteur chiral. Nous pouvons également définir l'angle chiral θ comme étant l'angle formé entre le vecteur chiral et \hat{a} . Il est une mesure de l'inclinaison entre l'axe du nanotube et les hexagones.

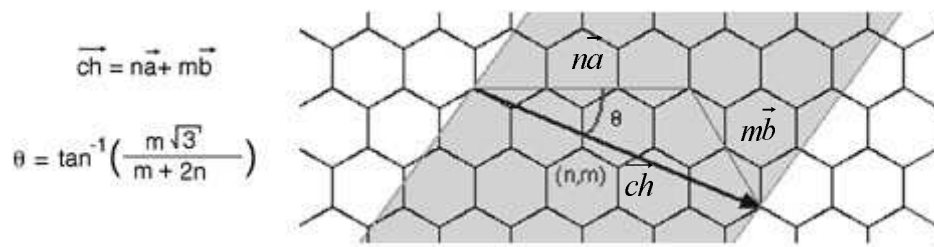


Figure 48 : Modélisation du vecteur chirale, de l'angle chirale et du couple d'indice (ici : (3, 2)) [30].

Remarquons que parmi tous les enroulements possibles, il en existe deux particuliers (Figure 49). Le premier donne lieu à des nanotubes dits parallèles ou « zig-zag » car dans chaque hexagone, il existe deux liaisons parallèles à l'axe du tube. Ceux-ci possèdent un couple d'indices de chiralité du type (m,0), ce qui se produit lorsque l'angle chirale est nul. Pour le second, nous parlons de nanotubes perpendiculaires ou « armchair » car cette fois les deux liaisons sont perpendiculaires. Leur couple d'indice de chiralité sera du type (n,n), conséquence d'un angle chirale de 30°. Tous les autres enroulements donnent naissance à des nanotubes chiraux, c'est-à-dire que leur image dans un miroir n'est pas superposable avec eux-mêmes contrairement aux deux arrangements particuliers décrits ci-dessus.

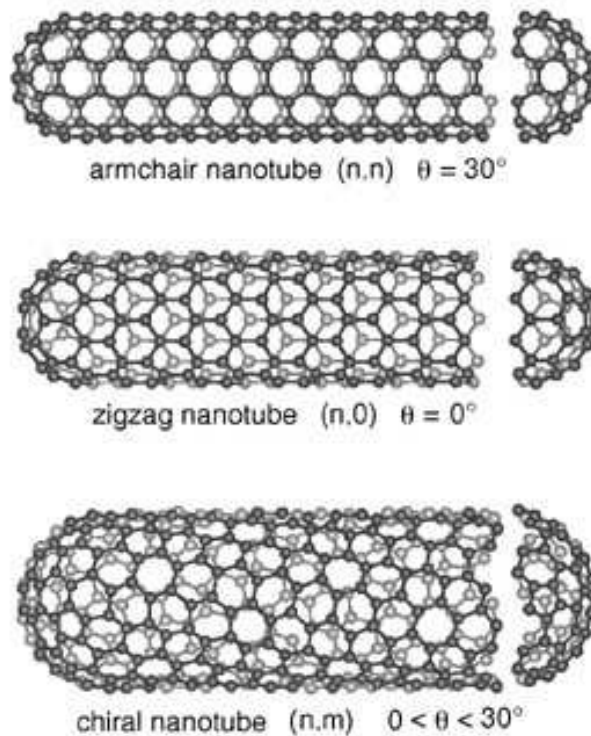


Figure 49 : Structure de différents types de nanotubes [30]

Comme nous l'avons précédemment mentionné, les propriétés électroniques des nanotubes sont liées à leur géométrie. Sans entrer dans les détails, il a été montré qu'un nanotube possède un comportement métallique si la différence entre les indices de chiralité n et m associés au tube est un multiple de trois (Figure 50) [31, 32, 33]. Dans le cas contraire, le

nanotube est un semi-conducteur. Statistiquement, un tiers des nanotubes sera donc métallique et deux tiers semi-conducteurs. Ceci signifie également que tous les nanotubes armchair sont métalliques et que les nanotubes zig-zag le sont si, dans leurs indices de chiralité, n est un multiple de trois.

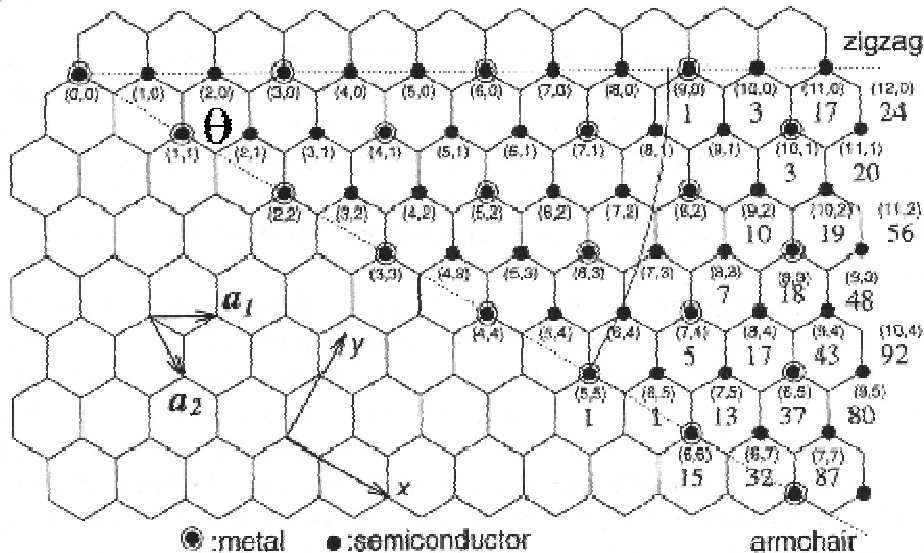


Figure 50 : Nature électronique des nanotubes en fonction de leurs indices de chiralité [34]

Les nanotubes sur lesquels nous avons travaillé sont produits par la Rice University selon leur méthode de première génération. Ils sont fabriqués par vaporisation laser [35, 36]. Dans cette technique, une cible de carbone (généralement un morceau de graphite) est vaporisée par l'irradiation d'un laser pulsé sous une atmosphère inerte à une température de 1200°C. C'est la température qui conditionne les dimensions des nanotubes produits. Un flux d'argon ou d'hélium entraîne les molécules carbonées ainsi synthétisées vers un collecteur en cuivre refroidi. Une deuxième impulsion laser suit afin de briser les molécules trop grandes. La suie déposée sur ce collecteur contient des nanotubes. Il est possible de contrôler la production de nanotubes mono-paroi en ajoutant une seconde cible composée de métaux de transition (Ni, Co). Les nanotubes sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90% et sont de bonne qualité (pas de dépôts de carbone amorphe).

Pour permettre leur étude, nous avons déposé les nanotubes sur un substrat de HOPG. Pour ce faire, nous les plaçons dans une solution de 1,2 Dichloroéthane et nous les mettons dans un bain d'ultrasons pendant quinze minutes afin d'éviter qu'ils ne forment des pelotes. Nous déposons alors 0,25 ml de cette solution sur le substrat de HOPG et nous évaporons le solvant à l'azote. Nous avons choisi ce type de substrat car il est relativement bon marché et facile à cliver. Cependant, certaines structures présentes sur le graphite peuvent au premier abord ressembler à des nanotubes et induire une mauvaise interprétation de l'image. Du côté de la STS, le HOPG présente également l'inconvénient d'avoir une densité d'états structurée qui peut convoluer avec celle mesurée sur les nanotubes.

5.2 Résultats expérimentaux et interprétation

La Figure 51 montre un exemple d'image obtenue sur un substrat de HOPG sur lequel ont été déposés des nanotubes.

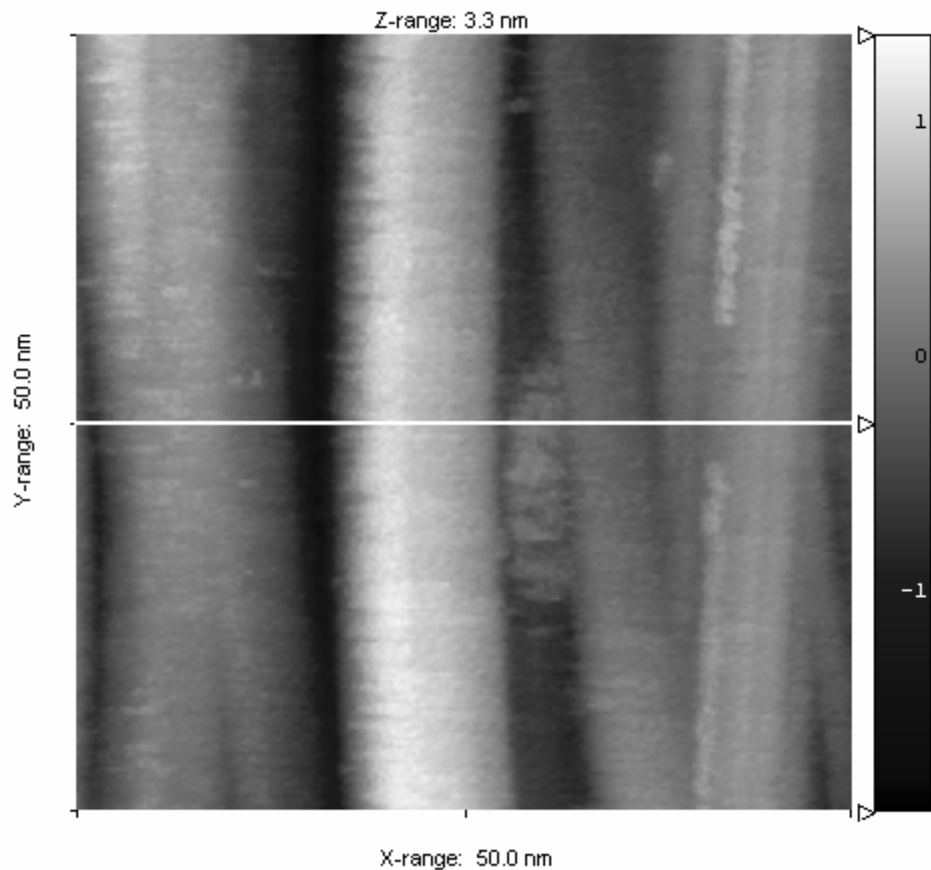


Figure 51 : Image STM de nanotubes sur substrat de HOPG (tension : 800 mV ; courant : 50 pA)

Cependant, ce que nous voyons semble trop grand pour être des nanotubes mono-paroi. Afin de déterminer avec précision les dimensions de la structure tubulaire centrale, nous prenons le profil d'une ligne de l'image (Figure 52).

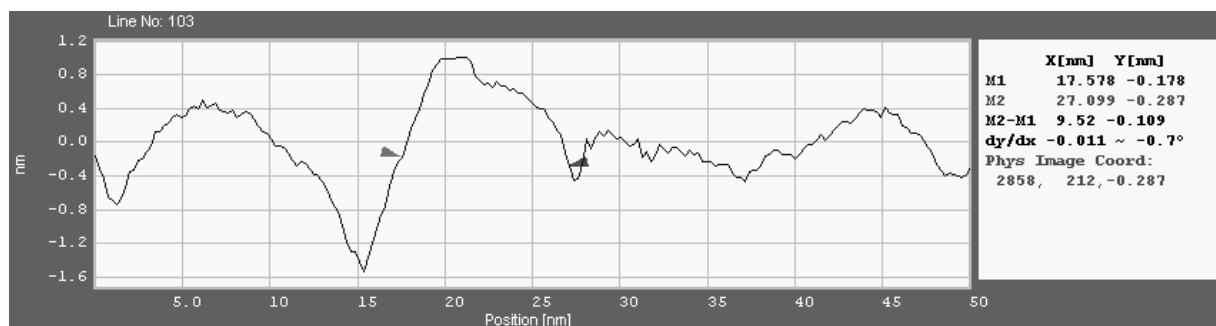


Figure 52 : Profil de la ligne représentée sur l'image précédente

En effet, nous constatons que ce tube a une largeur mesurée de 9,52 nm. Cette valeur est beaucoup trop élevée pour qu'il s'agisse d'un nanotube mono-paroi. En réalité, les structures que nous observons sur l'image sont des cordes de nanotubes. En effet, dans certaines méthodes de production comme la vaporisation laser, les nanotubes mono-paroi peuvent se disposer en cordes ou fagots [37]. A l'intérieur d'une corde, les nanotubes restent parallèles entre eux et se disposent en réseau hexagonal centré de manière à ce que les interactions de Van der Waals soient maximum entre eux (Figure 53, Figure 54). Cependant, il peut exister au sein d'une corde des distorsions où le parallélisme n'est plus respecté. Ce phénomène est dû au fait qu'il peut exister des nanotubes de diamètres différents. En effet, en fin de production, la température diminue ce qui modifie les constantes de dimension. La distance entre les différents tubes dans une corde est du même ordre que la distance entre deux plans de graphite [38] ce qui entraîne que la constante du réseau soit de 1,7 nm.

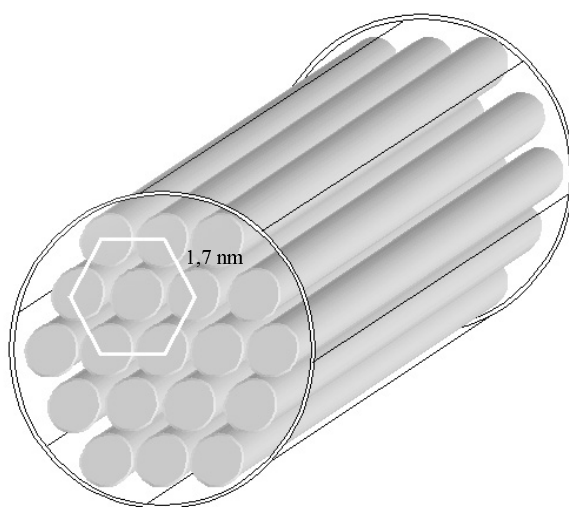


Figure 53 : Arrangement hexagonal centré de nanotubes dans une corde

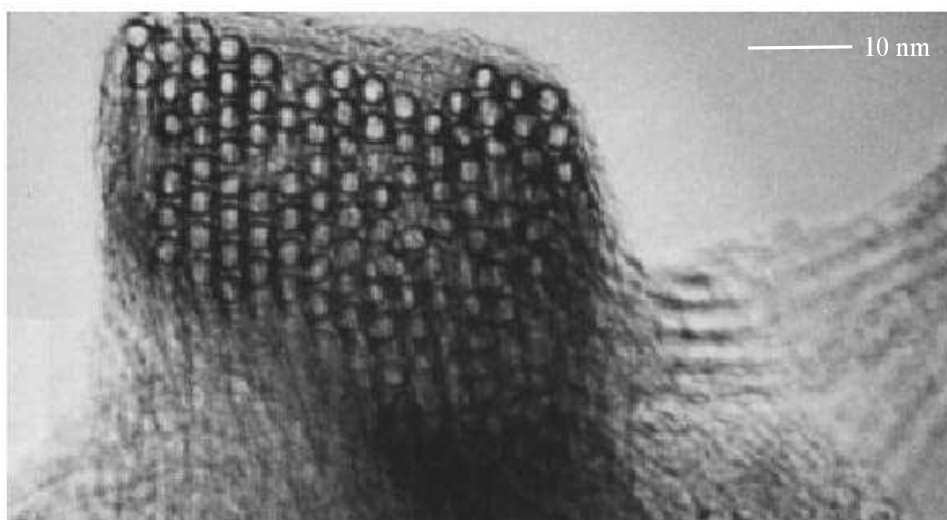


Figure 54 : Image par microscopie électronique de nanotubes mono-paroi arrangés en réseau hexagonal centré dans une corde [39]

Cependant, si nous portons notre attention sur la partie droite de l'image, nous pouvons constater la présence d'un nanotube isolé ressortant d'une corde (Figure 55).

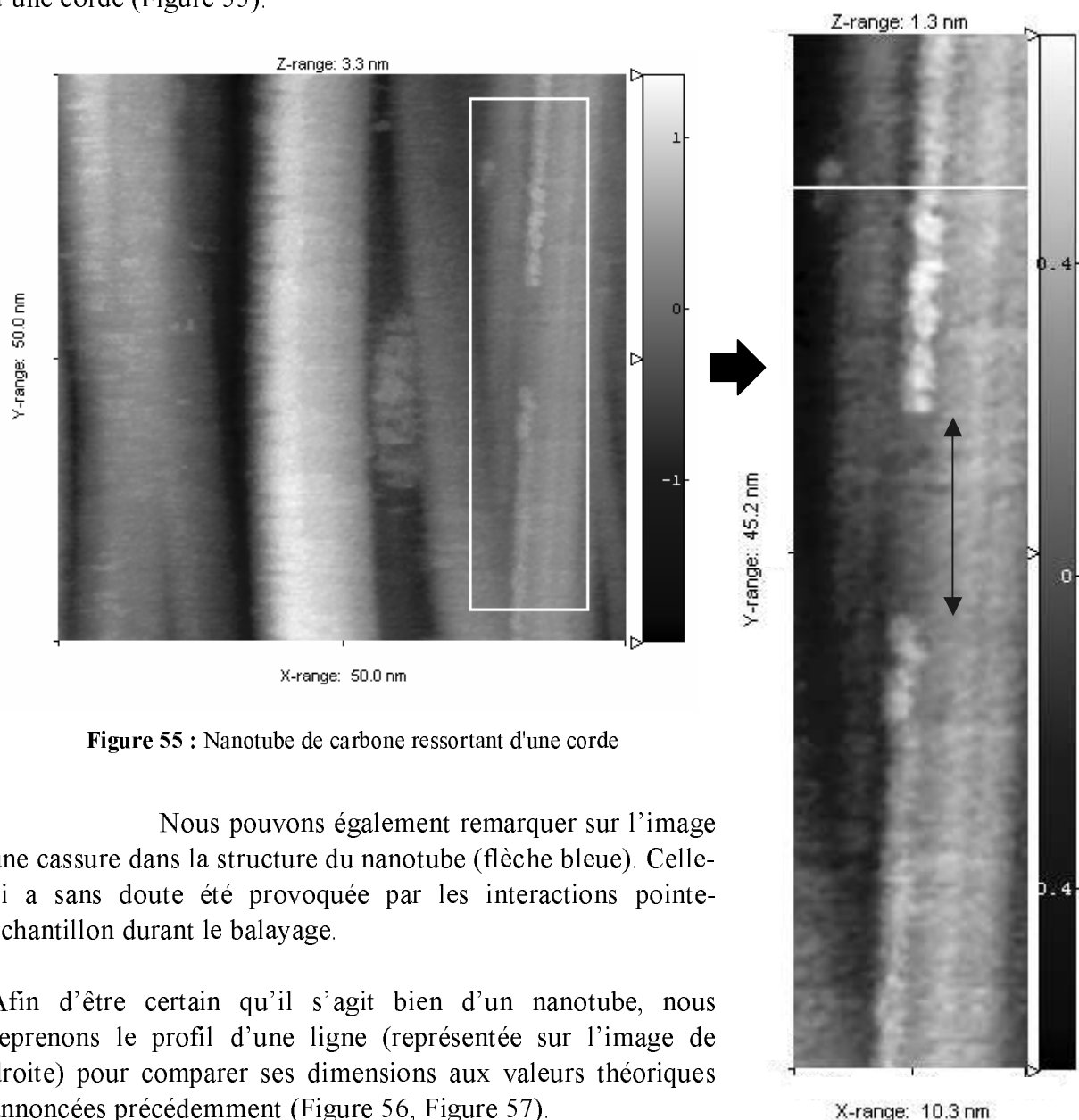


Figure 55 : Nanotube de carbone ressortant d'une corde

Nous pouvons également remarquer sur l'image une cassure dans la structure du nanotube (flèche bleue). Celle-ci a sans doute été provoquée par les interactions pointe-échantillon durant le balayage.

Afin d'être certain qu'il s'agit bien d'un nanotube, nous reprenons le profil d'une ligne (représentée sur l'image de droite) pour comparer ses dimensions aux valeurs théoriques annoncées précédemment (Figure 56, Figure 57).

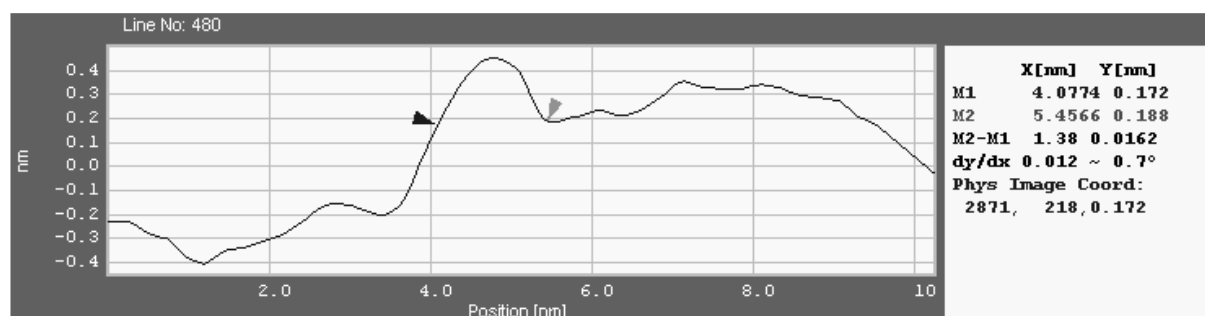


Figure 56 : Mesure de la largeur du nanotube

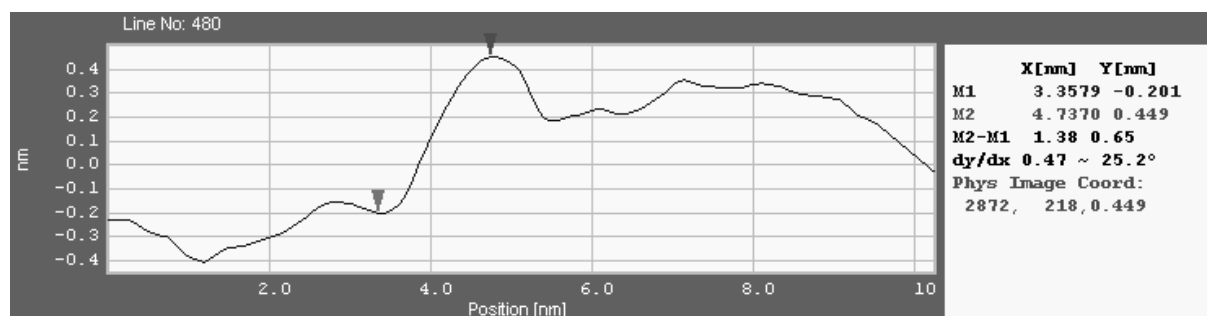


Figure 57 : Mesure de la hauteur du nanotube

Ces mesures nous donnent les valeurs de 1,38 nm de largeur et de 0,65 nm de hauteur apparente. Le résultat obtenu pour la largeur est pleinement satisfaisant puisque le diamètre théorique est de 1,4 nm. Cependant, la valeur obtenue pour la hauteur est nettement inférieure à celle attendue. Il semble que nous n'observons que la moitié supérieure du nanotube. Ceci signifie sans doute que la moitié inférieure fait partie intégrante de la corde.

Pour terminer, nous pouvons remarquer que les paramètres d'acquisition (tension : 800 mV ; courant : 50 pA) sont relativement différents pour les images de nanotubes. En effet, nous devons travailler à faible courant pour éviter de déplacer ou de briser les nanotubes avec les interactions pointe-échantillon. Plus le courant est petit, moins celles-ci ont d'importance. Cependant, l'exemple développé ci-dessus nous montre que cette précaution s'avère parfois insuffisante. La haute tension, quant à elle, nous permet d'imager tous les nanotubes. Rappelons-nous que deux tiers des nanotubes sont des semi-conducteurs et que leur densité d'états comporte donc un gap nul. Comme la tension de polarisation conditionne les niveaux électroniques de surface qui participent au courant tunnel, il est nécessaire de choisir une valeur qui permet de faire contribuer les états au-delà du gap. Sans cette valeur de tension élevée, les nanotubes semi-conducteurs restent invisibles à l'image faute d'états électroniques perceptibles par la pointe.

5.3 Spectroscopie

5.3.1 Densité d'états des nanotubes de carbone

Encore une fois, la densité d'états est calculée à partir de la structure de bande en additionnant tous les états disponibles pour une énergie donnée. La Figure 58 nous montre la structure de bande et la densité d'états correspondante pour un nanotube métallique et un nanotube semi-conducteur.

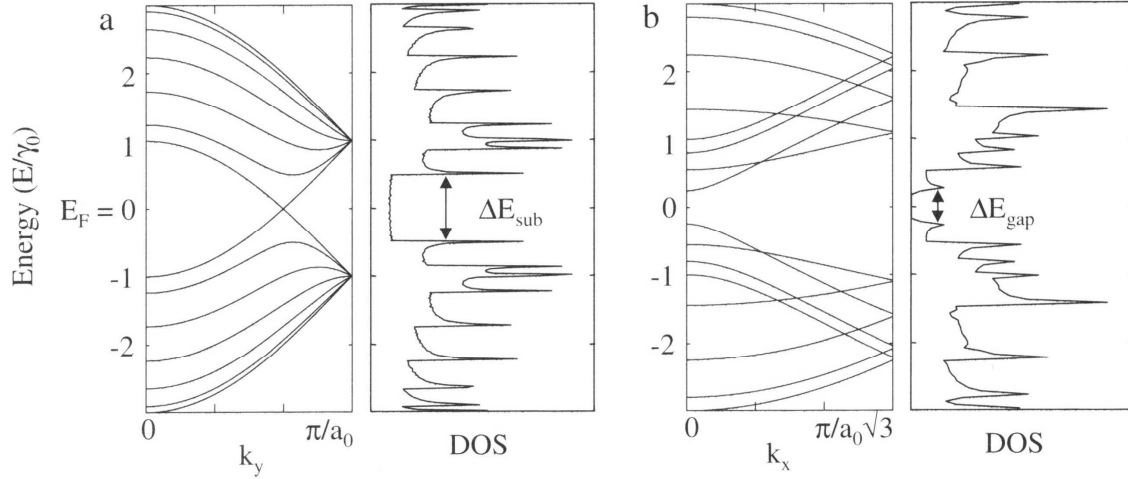


Figure 58 : Structure de bande et densité d'états correspondante pour un nanotube métallique (armchair (6,6)) et un nanotube semi-conducteur (zig-zag (7,0)) [40]

La différence principale entre les deux réside dans l'aspect de la courbe de la densité d'états autour du niveau de Fermi. Dans le premier cas, nous observons un plateau d'une valeur finie et constante, et dans le second, un gap où la densité d'états est nulle. Leur largeur peut être calculée en fonction de la largeur du nanotube [41]. Elle est inversement proportionnelle au diamètre de celui-ci mais à diamètre égal, le plateau des nanotubes métalliques est trois fois plus large que le gap des semi-conducteurs. Sachant que les nanotubes que nous avons utilisés ont un diamètre annoncé d'environ 1,4 nm, nous pouvons calculer ces valeurs. Dans le cas d'un nanotube semi-conducteur, un tel diamètre donne lieu à un gap d'environ 600 meV et un plateau de largeur triple dans le cas d'un nanotube métallique, à savoir 1,8 eV [42].

Nous pouvons également remarquer, de part et d'autre du niveau de Fermi, des pics étroits. Il s'agit des singularités (densités infinies) de Van Hove prévues par la théorie pour les systèmes unidimensionnels [43]. Ces singularités apparaissent quand les branches d'énergie, à partir desquelles nous calculons la densité d'états, présentent une pente nulle. Comme ce phénomène se produit pour toutes les branches, le nombre de singularités de Van Hove nous informe sur le nombre de bandes d'énergie.

5.3.2 Résultats expérimentaux et interprétation

Nous avons effectué nos mesures spectroscopiques sur des cordes car il est extrêmement difficile d'isoler le signal d'un nanotube isolé. Ceci est une conséquence du fait que nous travaillons à l'air et à température ambiante. En effet, pour prendre une courbe $I - V$ sur un nanotube, il est nécessaire de positionner la pointe avec précision au dessus de celui-ci. Ce positionnement s'avère très difficile, d'une part à cause de la dérive thermique qui peut occasionner des déplacements aussi bien du nanotube que du scanner ; d'autre part car, à l'air, la tension de polarisation créée entre la pointe et l'échantillon un flux de radicaux libres et de particules ionisées qui peuvent éjecter le nanotube faiblement ancré sur la surface lors du

balayage. Nous avons donc décidé d'acquérir les courbes I – V sur des cordes de nanotubes (Figure 59).

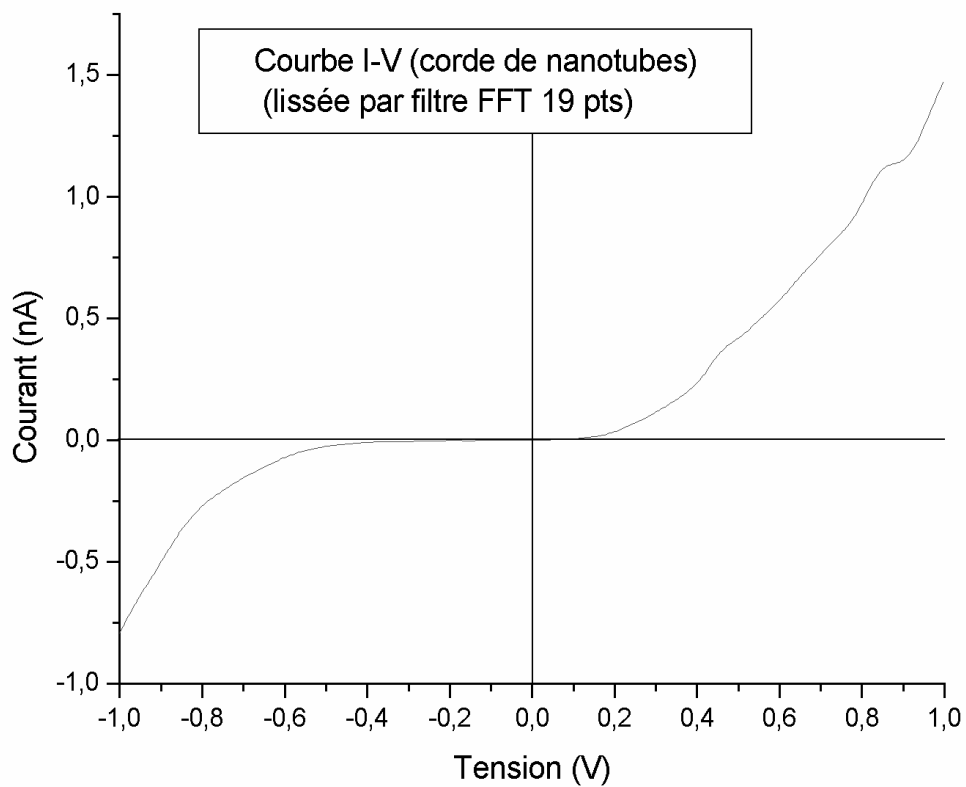


Figure 59 : Courbe I - V obtenue par STS sur une corde de nanotube

Une fois la courbe lissée, nous pouvons la dériver pour obtenir la densité d'états (Figure 60).

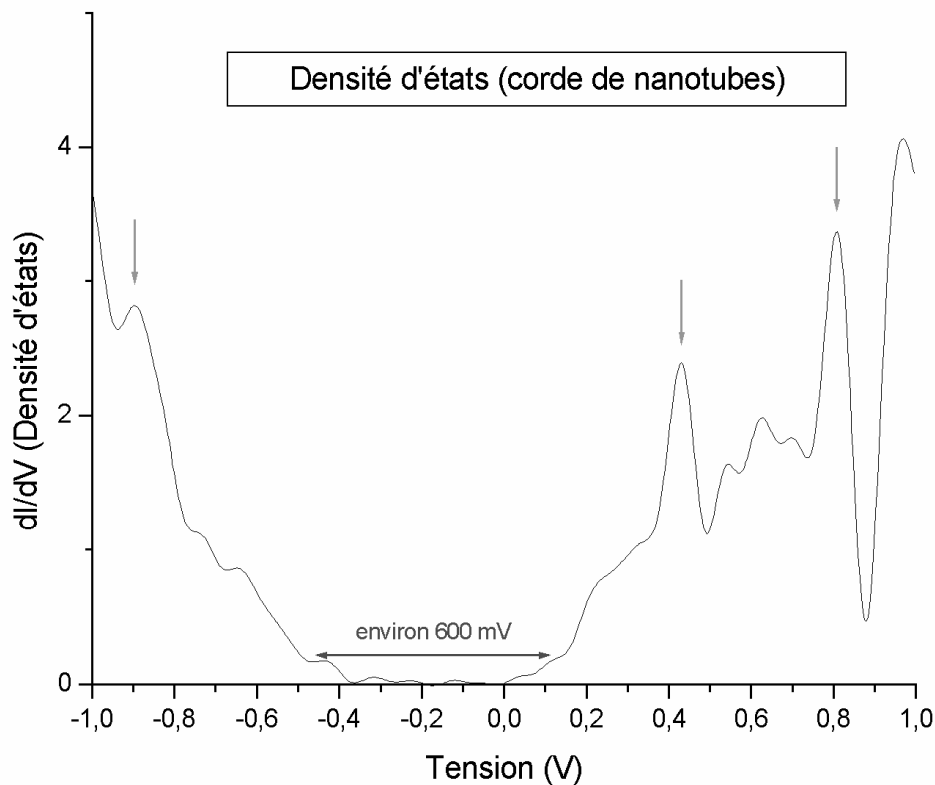


Figure 60 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment

La densité d'états que nous obtenons semble être celle d'un nanotube semi-conducteur puisque nous pouvons observer un gap où la densité d'états est nulle. De plus, celui-ci possède une largeur d'environ 600 mV ce qui correspond bien à la théorie nous concernant. Les flèches vertes nous montrent des pics qui pourraient être assimilés aux singularités de Van Hove. Cependant, il est difficile de se prononcer avec exactitude étant donné le peu de résolution de la STS à température ambiante.

La courbe de densité d'états obtenue semble être positionnée de manière asymétrique autour de la tension nulle, ce qui indique un déplacement du niveau de Fermi vers les énergies négatives. Ce phénomène peut être attribué à la différence de travail d'extraction entre les nanotubes et le substrat [44].

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était de réaliser une étude complète de différents matériaux métalliques, semi-métalliques et semi-conducteurs par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. Dans ce but, nous avons tout d'abord travaillé sur du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) qui est une forme de graphite hexagonal (Bernal). Nous avons obtenu des images de résolution atomique et constaté que nous ne voyons qu'un seul atome sur deux. Ceci est dû à l'asymétrie atomique du graphite hexagonal (Bernal). En effet, l'empilement ABAB donne lieu à deux sites atomiques non équivalents. Il en résulte une différence dans l'image STM obtenue. Cependant, nous avons aussi quelquefois observé la structure complète du graphite. Nous avons ensuite analysé le graphite par STS. Les courbes obtenues confirment que nous sommes en présence d'un semi-métal avec une densité d'états très faible au niveau de Fermi.

Ensuite, nous avons analysé une surface d'Au(111) qui est un très bon conducteur d'électricité. Encore une fois, nous avons obtenu la résolution atomique, ce qui est plus délicat que dans le cas du graphite car l'or possède une rugosité beaucoup plus petite. Les courbes $I - V$ et de densité d'états obtenues en spectroscopie rendent bien compte de la nature métallique de ce matériau.

Pour terminer, nous avons porté notre attention sur des nanotubes mono-paroi. Ceux-ci, entièrement constitués de carbone, font partie de la famille des fullerènes. Les nanotubes de carbone mono-paroi ont tendance à s'agglomérer en faisceaux aussi appelés cordes. Nous avons imagé celles-ci par STM. De même, nous avons réalisé des courbes spectroscopiques sur des cordes de nanotubes. Nous avons pu ainsi mettre en évidence des nanotubes semi-conducteurs en observant un gap dans la courbe de densité d'états ainsi que des singularités de Van Hove caractéristiques des systèmes unidimensionnels.

La réalisation de ce mémoire nous a permis de constater le puissant outil d'analyse à l'échelle nanoscopique que constitue la combinaison entre la microscopie et la spectroscopie à effet tunnel. Un des aspects intéressants de ce travail provient du fait que nous avons eu la possibilité d'étudier des matériaux possédant des propriétés électroniques radicalement différentes. Cependant, il pourrait s'avérer tout aussi intéressant de comparer des matériaux de nature électronique relativement proche. Ainsi, nous pourrions envisager dans le futur d'étudier, par les mêmes techniques, plusieurs métaux différents par exemple. Les courbes de densité d'états de deux métaux sont semblables mais sont-elles identiques ? Ces différences éventuelles sont-elles conditionnées par les propriétés structurales de ces matériaux ? Ce sont autant de questions auxquelles la STM/STS peut contribuer à amener des éléments de réponses.

Annexe : Photographies du dispositif expérimental

Cette section présente des photographies du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour mener à bien ce mémoire (Figure 61, Figure 62, Figure 63, Figure 64).

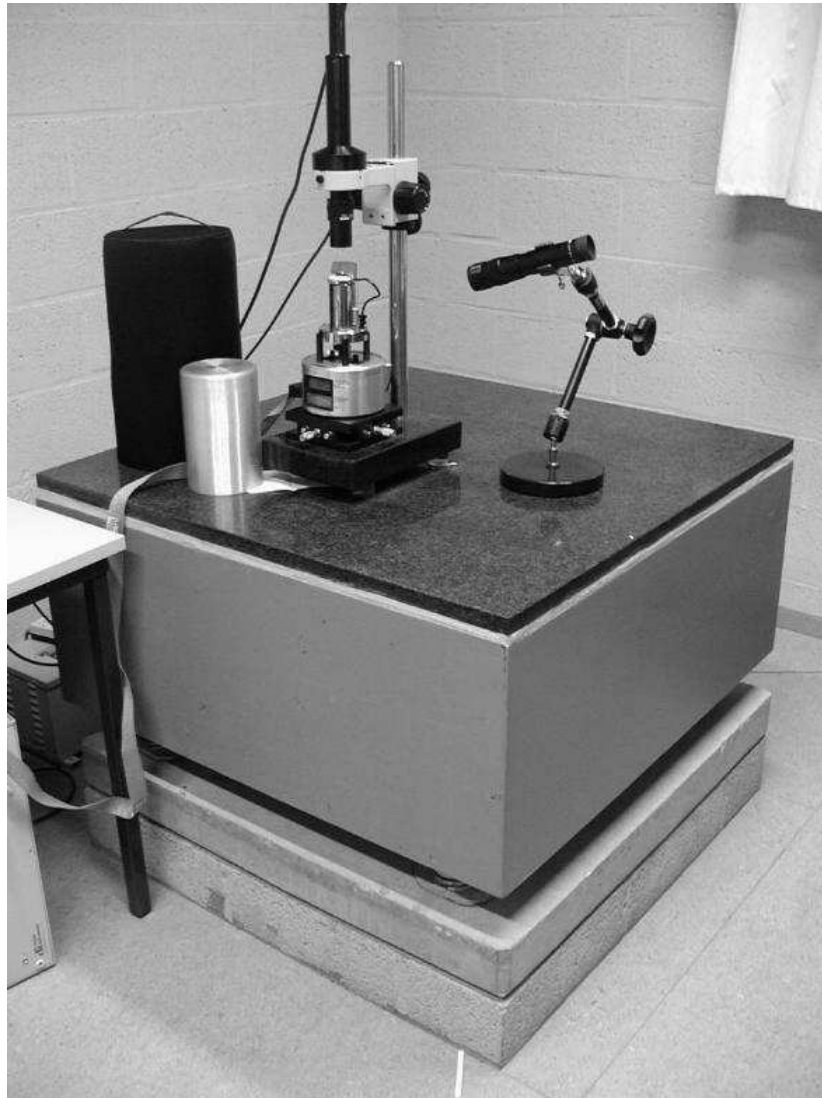


Figure 61 : Photographie du microscope *Nanoscope IIIa* multimode SPM sur sa table d'isolation

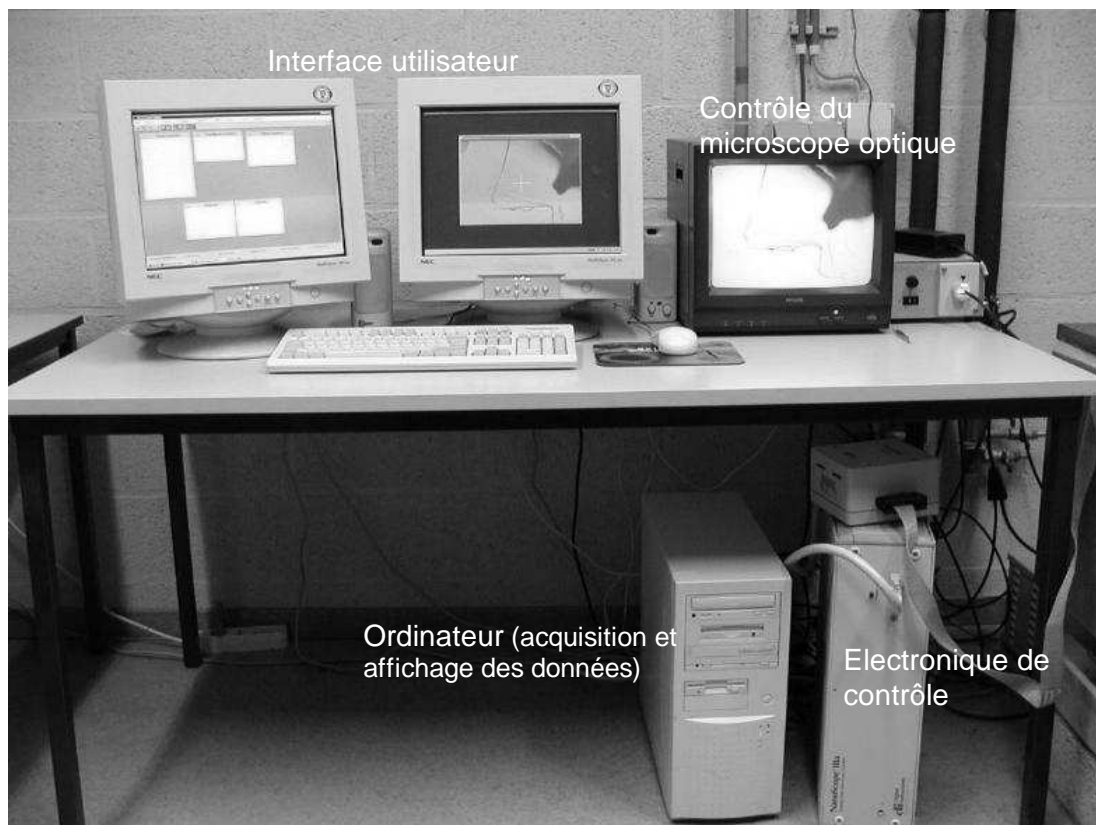


Figure 62 : Photographie de la station de commande du microscope

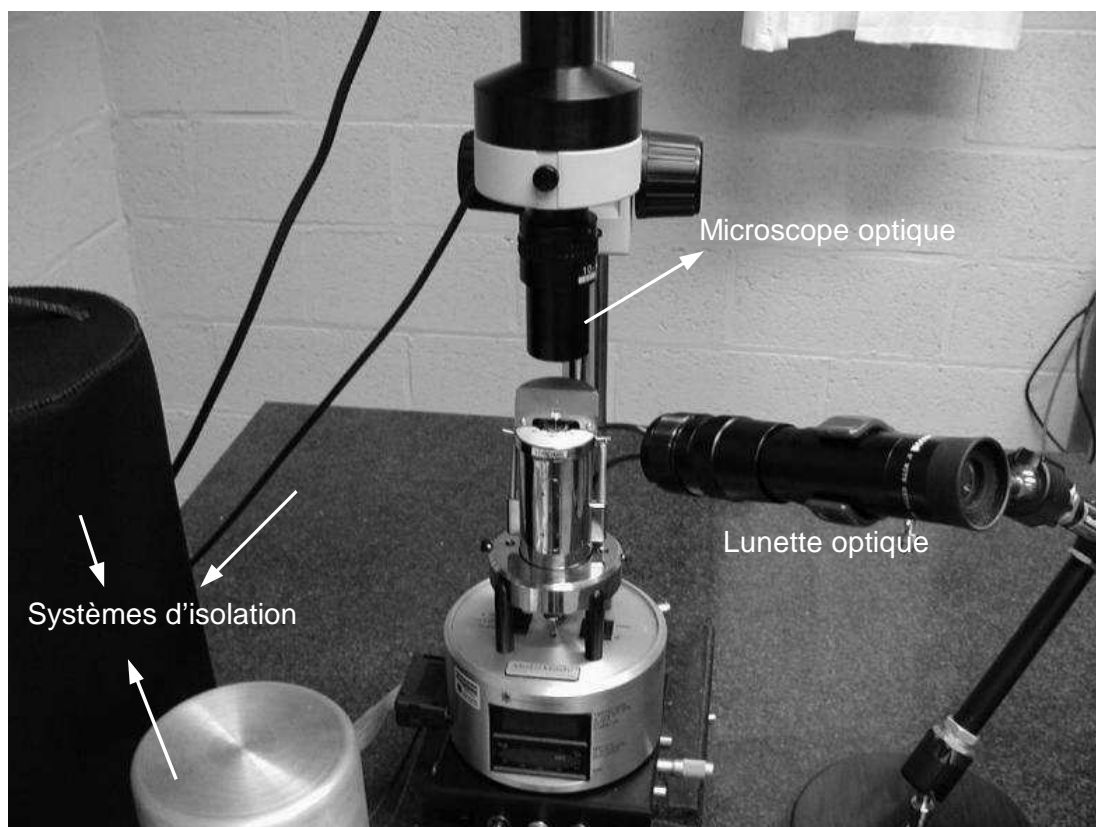


Figure 63 : Photographie du microscope et de ses accessoires

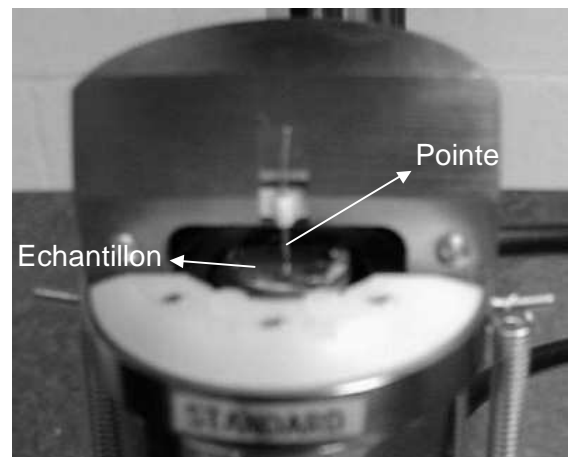
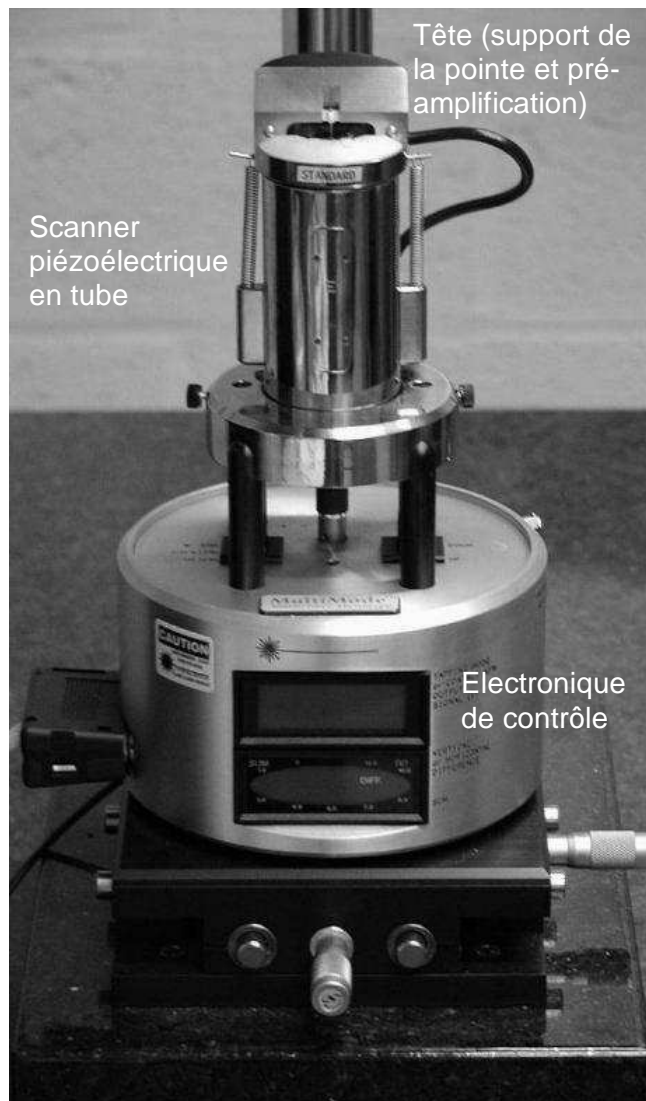


Figure 64 : Photographie du microscope montrant ses différents composants

Table des figures

Figure 1 : Effet tunnel dans une barrière de potentiel unidimensionnelle.....	5
Figure 2 : Représentation de la barrière de potentiel dans le cas où la pointe est polarisée négativement (à gauche) et positivement (à droite) [4].....	5
Figure 3 : Mode à courant constant [9]	9
Figure 4 : Mode à hauteur constante [9].....	9
Figure 5 : Schéma simplifié du microscope et de ses principaux composants.....	10
Figure 6 : Scanner piézoélectrique en tube [11]	11
Figure 7 : Pointes STM à différents grossissements : fil de Pt/Ir coupé mécaniquement (à gauche) et fil de W affiné électrochimiquement (à droite) [12].....	12
Figure 8 : Application d'un masque de convolution passe-bas en un point d'une image en utilisant le voisinage de ce point [13].....	15
Figure 9 : Principe de fonctionnement du filtre médian. [13]	15
Figure 10 : Exemples des effets des différents filtres. En haut à gauche: image brute. En haut à droite : flatten. En bas à gauche: filtre médian. En bas à droite: filtre passe-bas. (détails d'une image de HOPG)	16
Figure 11 : Surface de HOPG imagée par une pointe double.....	17
Figure 12 : Variation structurale de la pointe (détail d'une image Au(111)).....	18
Figure 13 : Représentation de la barrière de potentiel dans le cas où la pointe est polarisée négativement (à gauche) et positivement (à droite) [4].....	20
Figure 14 : Image STM de GaAs(110) à tension négative (a), positive (b) et modèle atomique (c). En noir, le Ga et en blanc l' As [16]	20
Figure 15 : Graphène (réseau hexagonal plan)	23
Figure 16 : Approche de la pointe sur un site d'HOPG vue par le microscope optique.....	24
Figure 17 : Image STM de résolution atomique sur HOPG (tension :200mV ; courant :1nA).....	25
Figure 18 : Résolution atomique du HOPG en hexagone centré.....	26
Figure 19 : Sélection d'une rangée d'atomes (HOPG).....	26
Figure 20 : Profil de cette rangée d'atomes.....	27
Figure 21 : Transformée de Fourier à une dimension du profil.....	27
Figure 22 : 2 couches de graphène en empilement ABABAB.....	28
Figure 23 : Les atomes de la couche inférieure (bleue) masquent les atomes en site A de la couche supérieure. Par simplicité, ne laissons que la couche supérieure, la seule visible avec le STM ; dans celle-ci, nous ne laissons que les atomes en site B	29
Figure 24 : Les atomes visibles forment un réseau hexagonal centré avec une distance inter-atomique de 0.246 nm	29
Figure 25 : Mise en évidence du dédoublement de bande entre les atomes des sites A et ceux des sites B le long du segment P de la première zone de Brillouin [18]	30
Figure 26 : Image de résolution atomique sur HOPG présentant tous les atomes de carbone. (tension :100mV ; courant :7nA).....	31
Figure 27 : Profil de la ligne présente dans la figure ci-dessus. La distance inter-atomique entre les atomes de carbone est estimée à 0.143 nm	31
Figure 28 : Mise en évidence de la plus grande visibilité des atomes des sites B	32

Figure 29 : Densité d'états électroniques du graphite hexagonal (Bernal) [18].....	33
Figure 30 : Détail de la densité d'états des électrons p autour du niveau de Fermi pour les différentes variétés de graphite [18]	33
Figure 31 : Courbe I - V obtenue par STS sur HOPG.....	34
Figure 32 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment.....	35
Figure 33 : Ajustement polynomial de la courbe I – V.....	36
Figure 34 : Dérivée de la courbe semi-théorique.....	36
Figure 35 : Comparaison des deux courbes de densité d'états	37
Figure 36 : L'or a une structure cristalline cubique à face centrée. La face (111) et les atomes visibles sur les images sont représentés en orange.....	38
Figure 37 : Image STM de résolution atomique sur Au(111) (tension : 100mV ; courant : 50nA).....	39
Figure 38 : Illustration de la décroissance exponentielle de la rugosité [27]	40
Figure 39 : L'Au(111) présente un arrangement hexagonal centré.....	41
Figure 40 : Sélection d'une rangée d'atomes (Au(111)).....	41
Figure 41 : Profil de cette rangée d'atomes.....	42
Figure 42 : Transformée de Fourier à une dimension du profil.....	42
Figure 43 : Courbe I - V obtenue par STS sur Au(111).....	43
Figure 44 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment.....	44
Figure 45 : Ajustement polynomial de la courbe I – V.....	44
Figure 46 : Dérivée de la courbe semi-théorique.....	45
Figure 47 : Comparaison des deux courbes de densité d'états	45
Figure 48 : Modélisation du vecteur chiral, de l'angle chiral et du couple d'indice (ici : (3, 2)) [30].....	47
Figure 49 : Structure de différents types de nanotubes [30].....	47
Figure 50 : Nature électronique des nanotubes en fonction de leurs indices de chiralité [34].	48
Figure 51 : Image STM de nanotubes sur substrat de HOPG (tension : 800 mV ; courant : 50 pA).....	49
Figure 52 : Profil de la ligne représentée sur l'image précédente	49
Figure 53 : Arrangement hexagonal centré de nanotubes dans une corde	50
Figure 54 : Image par microscopie électronique de nanotubes mono-paroi arrangés en réseau hexagonal centré dans une corde [39]	50
Figure 55 : Nanotube de carbone ressortant d'une corde.....	51
Figure 56 : Mesure de la largeur du nanotube	51
Figure 57 : Mesure de la hauteur du nanotube.....	52
Figure 58 : Structure de bande et densité d'états correspondante pour un nanotube métallique (armchair (6,6)) et un nanotube semi-conducteur (zig-zag (7,0)) [40].....	53
Figure 59 : Courbe I - V obtenue par STS sur une corde de nanotube	54
Figure 60 : Dérivée de la courbe I - V obtenue précédemment.....	55
Figure 61 : Photographie du microscope <i>Nanoscope IIIa</i> multimode SPM sur sa table d'isolation.....	57
Figure 62 : Photographie de la station de commande du microscope.....	58
Figure 63 : Photographie du microscope et de ses accessoires.....	58
Figure 64 : Photographie du microscope montrant ses différents composants	59

Références

- [1] Chen C. J., “*Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*”, Oxford University Press (1993)
- [2] Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982)
- [3] Kittel C., “*Physique de l’état solide*” 7ème édition, Dunod (1998)
- [4] Thongsamouth O., Mémoire de licence (1999)
- [5] Bardeen J., *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1961)
- [6] Tersoff J., Hamman D.R., *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983)
- [7] Tersoff J., Hamman D.R., *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985)
- [8] Binnig G., Rohrer H., *Surf. Sci.* 126, 236 (1983)
- [9] Bonnell D., “*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*”, 11 (2001)
- [10] Lambin P., *Cours de compléments de mécanique : élasticité*, Seconde licence FUNDP
- [11] Digital Instruments, “*MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual*”, v 4.22ce (1997)
- [12] Anonyme, image extraite d’Internet
- [13] Peters J. P., *Cours de traitement du signal*, Seconde licence FUNDP
- [14] Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Phys. Rev. Lett.* 50, 120 (1983)
- [15] Zhang Z., Lieber C.M., *Appl. Phys. Lett.* 62, 2792 (1993)
- [16] Feenstra R.M., Stroscio J.A., *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 923 (1987)
- [17] Tomanek D., Louie S. G., Mamin H. J., Abraham D.W., Thomson R. E., Ganz E., Clarke J., *Phys. Rev. B* 35, 7790 (1987)
- [18] J.-C. Charlier, “*Ab initio and tight-binding studies of carbon hexagonal networks*”, Thèse de doctorat UCL (1994)
- [19] Soler J. M., Baro A. M., Garcia N., Rohrer H., *Phys. Rev. Lett.* 57, 444 (1986)
- [20] Mamin H. J., Ganz E., Abraham D.W., Thomson R. E., Clarke J., *Phys. Rev. B* 34, 9015 (1986)
- [21] Gwo S., Shih C. K., *Phys. Rev. B* 47, 13059 (1993)
- [22] Ouseph P. J., Poothackanal T., Mathew G., *Phys. Lett. A* 205, 65 (1995)
- [23] Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., *Carbon* 39, 476 (2001)
- [24] Lambin Ph., J.-P. Vigneron, *Phys. Rev. B* 29, 3430 (1984)
- [25] Lehmann G., M. Taut, *Phys. Stat. Sol. (b)* 54, 469 (1972)
- [26] Rong ZY., *Phys. Rev. B* 50, 1839 (1994)
- [27] Bonnell D., “*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*”, 75 (2001)
- [28] Iijima S., *Nature* 354, 56 (1991)
- [29] Wildöer J., *Nature* 391, 59 (1998)
- [30] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., *Carbon* 33, 883 (1995)
- [31] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P., Saito R., *Phys. World* 11, 33 (1998)
- [32] Hamada N., Sawada S. I., Oshiyama A., *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579 (1992)
- [33] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1995)
- [34] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., *Phys. Rev. B* 45, 6234 (1992)

- [35] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49 (1995)
- [36] Journet C., Bernier P., Groupe de Dynamique des Phases Condensées, C. C. 026
- [37] Thess A., *Science* 273, 483 (1996)
- [38] Biro L. P., Gyulai J., Lambin Ph., Nagy J. B., Lazaerscu S., Mark G. I., Fonseca A., Surjan P. R., Szekeres Z., Thiry P. A., Lucas A. A., *Carbon* 36, 689 (1999)
- [39] “Des matériaux pour le troisième millénaire”, *La Recherche* 307, 50 (1998)
- [40] Janssen J. W., “*Spatially resolved spectroscopy on carbon nanotubes*”, Thèse de doctorat Technische Universiteit Delft (2001)
- [41] White C. T., Mintmire J. W., *Nature* 394, 29 (1998)
- [42] Dresselhaus G., Pimenta M. A., Saito R., Charlier J.C., Brown S. D. M., Corio P., Marucci A., Dresselhaus M. S., “*Science and Application of Nanotubes*”, edited by Tomanek and Enbody (2000)
- [43] Thiry P., *Cours de physique de l'état solide*, Première licence FUNDP
- [44] Venema L. C., Janssen J. W., Buitelaar M. R., Wildöer J. W. G., Lemay S. G., Kouwenhoven L. P., Dekker C., *Phys. Rev. B* 62, 5238 (2000)